This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

OCHEM.
BRARY

THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

EMIL FISCHER COLLECTION

PRESENTED BY HIS SON

Prof. Hermann Fische
Basel
Rötimeyerstr. 22

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CLVII.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1871.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND LXXXI.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1871.

Chemistry Lib.

QD 1
J9
v. 157-158.
CHEMISTRY
LIBRARY
BIOCHEM.
LIBRARY

Inhaltsanzeige des CLVII. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Aus dem Laboratorium des Prof. Strecker.

Ueber die Spaltung des Caffeïdins durch Barythydrat; von Franz Rosengarten und Adolph Strecker 1

Ueber Strychninoxäthyl-Verbindungen; von Dr. Rudolf Messel 7

Ueber Sulfomaleïnsäure; von Demselben 15

Ueber einige aus Asparaginsäure entstehende Producte; von Dr. Eugen Schaal 24

Ueber Brenzweinsulfosäure; von Dr. Theodor Wieland 34

Verbindungen einiger Aldehyde mit Amiden; von Dr. Ludwig Medicus 44

Ueber die Gröfse der Atome; von W. Thomson 54

Ueber Essigpiperidinverbindungen; von K. Kraut 66

Ueber die Einwirkung des Wassers auf das Eisen und des Wasserstoffs auf das Eisenoxyd; von H. Sainte-Claire Deville 71

Ueber Gewinnung und Zusammensetzung des Hyoscyamins; von H. Hoehn und E. Reichardt 98

Ueber die Einwirkung des Phenols auf Ammoniak; von M. Berthelot 109

Apparat zur Wasserbildung; von F. Wöhler 111

Umwandlung des Chlorals zu Aldehyd, durch umgekehrte Substitution; von J. Personne 113

M644343

Seite
Ueber einige neue bromhaltige Derivate des Cumarins; von W. H. Perkin 115
Vorläufige Mittheilungen; von Eduard Linnemann . . . 119

Zweites Heft.

Untersuchungen über substituirte Phenole.
1. Ueber Chlorphenolsulfosäuren; von Theodor Petersen und R. Baehr-Predari 121
2. Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf die Chlorphenolsulfosäuren; von Denselben . . . 154
3. Dinitrochlorphenol von 69° Schmelzpunkt; von Theodor Petersen 165
4. Ueber die Constitution der Nitrochlorphenole; von Demselben 171
Studien über die Constitution des Diamylens; von W. v. Schneider 185
Mittheilungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Kiel.
Untersuchung der Fleischflüssigkeit von Phocaena communis; von Dr. Oscar Jacobsen 227
Untersuchung des indischen Geraniumöls; von Demselben 232
Untersuchung eines sehr dichten schwedischen Torfs; von Demselben 240
Ueber einige Verbindungen des Chlorals mit Alkoholen und mit Amiden; von Demselben 243

Drittes Heft.

Seite

Untersuchungen aus dem Universitäts-Laboratorium in Erlangen :

I. Ueber die Destillationsproducte eines Gemenges von buttersaurem und essigsaurem Kalk; von Dr. Ferdinand Grimm 249

II. Ueber die Fettsäuren des ungarischen Weinfuselöls und einige Caprinsäurederivate; von Demselben 264

III. Synthese des Rautenöls; von E. v. Gorup-Besanez und F. Grimm 275

IV. Kleinere Mittheilungen 282

1) Beiträge zur Kenntniſs der Cholsäure . . 282

2) Eine vortheilhafte Darstellungsweise der Glycocholsäure 286

3) Ueber einen enormen Thongehalt einer menschlichen Lunge 287

4) Zur Warnung 289

Untersuchungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Halle :

52) Ein Zink-Calcium-Doppelsalz der Aethylenmilchsäure als Mittel zur Reindarstellung dieser Säure; von W. Heintz 291

53) Ueber die Producte der Zersetzung der Aethylidenchlor- und der Aethylenjodpropionsäure beim Kochen mit Kalkmilch; von Demselben 295

54) Ueber die Natur der Milchsäure des Fleisches; von Demselben 314

Ueber die Einwirkung von Salzen auf Weingeist; von K. Kraut 323

Ueber die Naphtylpurpursäure und ihre Derivate; von Dr. Erwin von Sommaruga 327

Apparat zur Condensation von Ammoniak bei Vorlesungen; von Friedrich C. G. Müller 348

Ueber die Synthese des Coniins; von Hugo Schiff 352

Aus Phosphorsalz krystallisirte Titansäure ist nicht Anatas; von A. Knop 363

Seite

Neues Auflösungsmittel des Indigotins; von A. A. de Aguiar und Alex. Bayer 366

Ueber die bromhaltigen Derivate des Essigsäure-Anhydrids; von H. Gal 369

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CLVII. Bandes erstes Heft.

Aus dem Laboratorium des Prof. Strecker.

Ueber die Spaltung des Caffeïdins durch Barythydrat;

von *Franz Rosengarten* und *Adolph Strecker.*

Durch Einwirkung von Barythydrat auf *Caffeïn* erhielt *) der eine von uns vor mehreren Jahren eine als *Caffeïdin* bezeichnete Base, welche sich nach folgender Gleichung von dem Caffeïn ableitet:

$$\underset{\text{Caffeïn}}{C_8H_{10}N_4O_2} + H_2O = \underset{\text{Caffeïdin.}}{C_7H_{12}N_4O} + CO_2$$

Nebenbei entwich Methylamin und Ammoniak, und in der Mutterlauge vom schwefelsauren Caffeïdin fanden sich noch weitere, nicht näher bestimmte Substanzen.

Vor drei Jahren veröffentlichte **) Otto Schultzen in einer kurzen Mittheilung die bemerkenswerthen Resultate, welche er bei der vollständigen Zersetzung des Caffeïdins durch Barythydrat erhalten hatte. Er fand, dafs neben kohlensaurem Baryt, Ammoniak und Methylamin dabei *ameisensaurer*

*) Diese Annalen CXXIII, 360.

**) Zeitschrift für Chemie 1867, 614.

Baryt und ein krystallinischer Körper von der Zusammensetzung $C_3H_7NO_2$ auftreten. Letzterer Körper, von neutraler Reaction, vereinigt sich mit Salzsäure und Schwefelsäure zu krystallinischen Salzen [$C_3H_7NO_2 . HCl$ und $(C_3H_7NO_2)_2 . SO_4H_2$]. Es gelang Schultzen nicht, Platin- oder Golddoppelsalze desselben zu erhalten, und er hält ihn, wahrscheinlich aus diesem Grunde, für verschieden von Alanin und Sarkosin, und vermuthet, dafs derselbe das der Fleischmilchsäure entsprechende Alanin sei.

Gegen diese Auffassung spricht jedoch zunächst das von Schultzen selbst beobachtete Verhalten des Körpers gegen salpetrige Säure, indem er dadurch nicht etwa in Fleischmilchsäure, sondern in eine *Nitrosoverbindung* verwandelt wird, deren Kalksalz nach Schultzen's Analyse der Formel *) $(C_3H_5(NO)NO_2)_2Ca + aq.$ entspricht.

Wir theilen im Folgenden die Resultate mit, welche wir bei einer Wiederholung der Versuche erhalten haben.

Die Zersetzung des Caffeïdins durch Barythydrat erfolgt nur langsam; nach 40 stündigem Kochen schien sie beendigt, indem nur noch Spuren alkalisch reagirender Dämpfe auftraten. Nach dem Ausfällen des Baryts mit überschüssiger Schwefelsäure wurde die Lösung abfiltrirt und destillirt, wobei mit den Wasserdämpfen eine Säure überging, die durch ihre Reactionen und die Analyse des Barytsalzes, als *Ameisensäure* sich auswies.

Die stark eingeengte Lösung schied auf Zusatz von Weingeist eine allmälig krystallinisch erstarrende Masse aus, welche ein schwefelsaures Salz war. Enthielt die Lösung

*) In der angeführten kurzen Anzeige ist durch Druckfehler der Körper als *Nitroverbindung* von der Formel $(C_3H_5(NO)O_2)_2Ca + aq.$ bezeichnet. Nach einer brieflichen Mittheilung des Hrn. Schultzen berichtige ich oben diese Angaben.

zuviel überschüssige Schwefelsäure, so entstand nur eine unter dem Weingeist sich abscheidende syrupartige Schichte. Das abgeschiedene schwefelsaure Salz wurde durch Kochen mit Bleioxydhydrat von Schwefelsäure befreit, aus der Lösung das reichlich gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen und das Filtrat verdunstet. Beim Stehen bildeten sich farblose harte, süfs schmeckende Krystalle, die sich ohne Rückstand sublimiren liefsen. Ihre Zusammensetzung ist die von Schultzen angegebene.

0,2212 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,3293 Kohlensäure und 0,1517 Wasser.

	Gefunden	$C_3H_7NO_2$
Kohlenstoff	40,6	40,4
Wasserstoff	7,6	7,9.

Wir können dagegen die Angabe, dafs dieser Körper keine Verbindungen mit Gold- und Platinchlorid bilde, nicht bestätigen.

Versetzt man die salzsaure Lösung der Körpers mit Platinchlorid und verdunstet sie über Schwefelsäure oder an trockener Luft, so bilden sich bei gehöriger Concentration grofse honiggelbe Krystalle, die in Wasser und in Weingeist sehr leicht löslich sind, mit einer Mischung von Aether und Weingeist ohne grofsen Verlust gewaschen werden können. Sie zeigen die gröfste Aehnlichkeit mit dem aus Sarkosin darstellbaren Platindoppelsalz, mit dem sie auch in der Zusammensetzung übereinstimmen.

0,7138 Grm. verloren bei 110° 0,0413 Wasser oder 5,78 pC.

0,3673 Grm. des trockenen Salzes hinterliefsen 0,1226 Platin oder 33,37 pC.

Das Sarkosin-Platinchlorid nach Liebig, $C_3H_7NO_2.HCl + PtCl_2$, enthält der Rechnung nach 5,7 pC. Wasser und 33,4 pC. Platin im trockenen Salz.

Auch mit *Goldchlorid* erhielten wir beim Verdunsten gelbe nadelförmige Krystalle, die in kaltem Wasser wenig,

in kochendem reichlich löslich sind. Beim Abdampfen mengt sich den Krystallen ein wenig metallisches Gold bei.

0,8198 Grm. Krystalle hinterliefsen beim Glühen 0,1483 Grm. oder 46,3 pC. Gold.

Der Formel $C_3H_7NO_2.HCl + AuCl_3$ entspricht ein Gehalt von 45,8 pC. Gold.

Das Verhalten des Sarkosins gegen Metalloxyde ist bis jetzt nicht näher untersucht worden; seiner Analogie mit dem Glycocoll zufolge läfst sich erwarten, dafs es 1 Aeq. Metall aufzunehmen im Stande sein wird, und einige Versuche haben diefs denn auch bestätigt. Aus Kreatin dargestelltes Sarkosin löst beim Kochen Kupferoxyd unter tief blauer Färbung auf; die Lösung scheidet beim Erkalten blaue, gut ausgebildete rhombische Krystalle aus.

0,8560 Grm. derselben verloren bei 160° 0,1105 Grm. oder 12,9 pC. Wasser.

0,3463 Grm. bei 160° getrockneter Substanz hinterliefsen beim Verbrennen 0,1150 Kupferoxyd oder 33,2 pC.

Der Formel $C_3H_6CuNO_2 + H_2O$ entsprechen 13,1 pC. Krystallwasser und 33,1 pC. Kupferoxyd im trockenen Salz.

Der aus Caffeïn erhaltene Körper verhielt sich gegen Kupferoxyd in gleicher Weise, wie das Sarkosin aus Kreatin.

0,2128 Grm. der dunkelblauen Kupferverbindung verloren beim Trocknen 0,0283 Grm. oder 13,3 pC. Wasser.

0,1656 Grm. der getrockneten Verbindung gaben 0,0540 Kupferoxyd oder 32,6 pC.

Endlich haben wir noch das Sarkosin aus Caffeïn in *Kreatin* übergeführt. Wir versetzten eine wässerige Lösung desselben mit Cyanamid in concentrirter Lösung unter Zusatz von wenig Ammoniak. Beim ruhigen Stehen schied sich eine reichliche Krystallisation ab, welche in den Eigenschaften und der Zusammensetzung mit dem Kreatin übereinstimmte.

0,3330 Grm. verloren bei 100°, indem sie sich milchweiß färbten, 0,0408 Grm. oder 12,25 pC. Wasser.

0,2826 Grm. der getrockneten Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,3807 Kohlensäure und 0,1845 Wasser, oder 36,7 pC. Kohlenstoff und 7,25 pC. Wasserstoff.

Das krystallisirte Kreatin enthält nach der Formel $C_4H_9N_3O_2 + H_2O$ 12,1 pC. Wasser, und im trockenen Zustand 36,6 pC. Kohlenstoff und 6,9 pC. Wasserstoff.

Während Volhard *) angiebt, dafs er aus 100 Th. Sarkosin durch Cyanamid nur 20 Th. Kreatin nach seinem Verfahren erhalten habe, bekamen wir über 130 pC. umkrystallisirtes Kreatin, indem wir die ursprünglich **) von einem von uns angewendeten Verhältnisse bei der Bildung des Glycocyamins befolgten.

Wenn es schon hiernach feststeht, dafs der von O. Schultzen aus Caffeïn durch Barythydrat als Endproduct erhaltene Körper mit dem Sarkosin (Methylglycocoll) identisch ist, so wird diese Ansicht durch das von O. Schultzen untersuchte Verhalten desselben gegen salpetrige Säure noch weiter bestätigt. Während nämlich die Verbindungen, welche NH_2 enthalten, durch salpetrige Säure in wässeriger Lösung im Allgemeinen in *Oxyverbindungen* übergeführt werden, entstehen bei derselben Einwirkung aus Methylamid $N.CH_3.H$ enthaltenden Körpern *Nitrosoverbindungen* :

$$A.NH_2 + NO_2H = A.OH + H_2O + N_2$$
$$A.NH.CH_3 + NO_2H = A.NCH_3(NO) + H_2O.$$

Die Entstehung der Nitrosoverbindung aus dem fraglichen Körper zeigt daher ebenfalls, dafs derselbe $NH.CH_3.C_2H_3O_2$, also Methylglycocoll ist.

Unsere Versuche bestätigen daher im Wesentlichen die von O. Schultzen erhaltenen Resultate, und nur in Betreff

*) Chem. Centralblatt 1869, 364.

**) Strecker, Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1861, 530.

der Natur des alaninartigen Körpers sind wir zu abweichenden Resultaten gelangt.

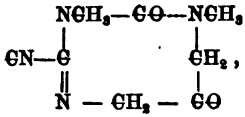
Die Zersetzungsgleichung des Caffeïns ist daher die schon von Schultzen gegebene :

$$C_8H_{10}N_4O_2 + 6H_2O = 2CO_2 + 2NCH_5 + NH_3 + CH_2O_2 + C_3H_7NO_2,$$

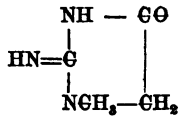
eine ganz normale Spaltung, insofern auf beiden Seiten der Gleichung gleich viel Molecule vorhanden sind.

Das Kreatin liefert bei gleicher Einwirkung ebenfalls Methylglycocoll, Kohlensäure und Ammoniak, dagegen fehlen hierbei Methylamin und Ameisensäure; beide Körper zeigen daher nahe Beziehungen zu einander, wie der eine von uns *) schon vor 10 Jahren hervorgehoben hat.

Versucht man aus obigen Spaltungsstücken das Caffeïn wieder aufzubauen, so kann man zu folgendem Ausdruck für die Structur desselben gelangen :



welche mit der Structurformel **) des Kreatinins :



einige Aehnlichkeit hat.

Vielleicht gelingt es, durch Anwendung anderer Spaltungsmittel aus dem Caffeïn zweifach-methylirtes Guanidin zu erhalten, ähnlich wie das Kreatinin (wenigstens nach seiner Umwandlung in Kreatin) einfach-methylirtes Guanidin giebt.

*) Strecker, diese Annalen CXVIII, 151.

**) Vgl. Strecker's Organ. Chem., 5. Aufl., S. 588.

Ueber Strychninoxäthyl-Verbindungen;

von Dr. *Rudolf Messel.*

Wie Wurtz gezeigt hat, vereinigt sich das salzsaure Aethylenoxyd mit Trimethylamin zu dem Chlorid einer Ammoniumbase, welche mit dem aus der Galle, Gehirn und Eidotter dargestellten Cholin (Neurin) identisch ist.

Es war nun zu versuchen, ob auch complicirtere Nitrilbasen sich in analoger Weise mit salzsaurem Aethylenoxyd vereinigen würden.

In dieser Absicht habe ich zunächst Strychnin, dann aber auch Chinin mit salzsaurem Aethylenoxyd behandelt, und theile vorläufig die mit ersterem erhaltenen Resultate mit.

Es war nach Analogie mit der Bildung des Cholins, welche nach der Gleichung

$$C_2H_4(OH)Cl + N(CH_3)_3 = \begin{matrix} CH_2(OH) \\ | \\ CH_2N(CH_3)_3Cl \end{matrix}$$

erfolgt, zu erwarten, dafs das Strychnin sich nach folgender Gleichung mit dem salzsauren Aethylenoxyd vereinigen würde:

$$C_{21}H_{22}N_2O_2 + C_2H_4(OH)Cl = C_{23}H_{27}N_2O_3Cl.$$

Die Darstellung gelingt leicht nach folgendem Verfahren:

10 Grm. gepulvertes Strychnin wurden mit 2,4 Grm. salzsaurem Aethylenoxyd und Weingeist in einer verschlossenen Glasröhre auf 120 bis 160° ungefähr einen Tag lang erhitzt, und dann langsam erkalten lassen.

Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich kein Druck. Ich habe nur einmal das Entweichen einer Spur eines brennbaren Gases, wahrscheinlich Aethylenoxyd, wahrgenommen.

An der Wandung der Röhre hatten sich beim Erkalten grofse primatische Krystalle der neuen Verbindung angesetzt. Der Inhalt der Röhre wurde mit Weingeist ausgespült, durch Erwärmen in einer Porcellanschale der Weingeist entfernt und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen. Hierbei

blieb das wenige unzersetzte Strychnin zurück; die leicht lösliche Chlorverbindung krystallisirte aus der concentrirten Lösung in weifsen seideglänzenden Büscheln.

Von den lufttrockenen Krystallen verloren bei 100° 1,2990 Grm. 0,0520 Wasser, entsprechend 4,3 pC. Wasser.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

0,4490 Grm. lieferten 0,1549 Chlorsilber.

Zwei Verbrennungen, welche mit chromsaurem Blei, Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer ausgeführt wurden, ergaben:

0,2770 Grm. lieferten 0,6715 Kohlensäure und 0,1710 Wasser.

0,2370 Grm. lieferten 0,5775 Kohlensäure und 0,1435 Wasser.

Bei der Stickstoffbestimmung mittelst Natronkalk gaben 0,2120 Grm. Substanz 0,0995 Platin.

Zusammenstellung der Resultate in Procenten:

	Berechnet		Gefunden	
C_{23}	276	66,58	66,21	66,46
H_{27}	27	6,51	6,86	6,72
N_2	28	6,76	6,64	—
Cl	35,5	8,56	8,53	—
O_3	48	11,59	—	—
	414,5	100,00.		
H_2O	18			
	432,5	4,16 Wasser,	4,30 Wasser.	

Die wässerige Lösung des vorstehenden Salzes giebt auf Zusatz von Ammoniak keinen Niederschlag.

Chromsaures Kali und concentrirte Schwefelsäure färben dieselbe schön violett; bei längerem Stehen verschwindet die Farbe wieder.

Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure oxydirt oder nitrirt sich die Verbindung; bei nachherigem Vermischen mit Wasser entsteht ein gelber flockiger Niederschlag. Das Strychnin giebt eine ähnliche Reaction, so dafs vielleicht zunächst Strychnin bei obigem Proceſs zurückgebildet wird.

Wendet man nur verdünnte Salpetersäure an, so färbt sich die Flüssigkeit schön gelb; auf Zusatz von Wasser entsteht dann kein Niederschlag, dagegen führt Zinnchlorür die Farbe in Roth über.

Platinchlorid fällt selbst aus sehr verdünnten Lösungen ein krystallinisches, schön orangefarbenes Doppelsalz.

0,3575 Grm. dieses bei 110° getrockneten Salzes hinterließen beim Glühen 0,0605 Platin, entsprechend der Formel $C_{23}H_{27}N_2O_2Cl + PtCl_2$.

	Berechnet	Gefunden
Platin	16,94 pC.	16,92 pC.

0,7155 Grm. des lufttrockenen Doppelsalzes verloren bei 110° 0,0055 Wasser = 0,768 pC., wohl nur hygroscopisches Wasser.

Eine concentrirte Lösung des Chlorids giebt mit Schwefelcyankalium nach 12stündigem Stehen grofse durchsichtige Krystalle, welche an der Wand des Gefäfses ziemlich fest haften; in verdünnter Lösung dauert die Bildung der Krystalle viel länger, und diese sind dann meist klein und nicht so gut ausgebildet.

Jodkalium erzeugt in der Lösung des Chlorids sogleich keinen Niederschlag; nach 12stündigem Stehen hatten sich lange durchsichtige Krystallnadeln (des Jodids) ausgeschieden.

Wird das Chlor des Chlorids vorsichtig durch salpetersaures Silberoxyd ausgefällt, so erhält man aus der ziemlich concentrirten Lösung harte Krystallnadeln des Strychninoxäthylnitrates.

Die drei letztbeschriebenen Verbindungen wurden keiner Analyse unterworfen, sondern nur auf ihre Reinheit, d. h. Abwesenheit vom Strychnin durch Versetzen mit Ammoniak geprüft.

Strychninoxäthylsulfat. — Zur Darstellung dieses Salzes wurde die Lösung der Chlorverbindung mit schwefelsaurem Silberoxyd kurze Zeit gekocht und das hierbei in Lösung gegangene Silber mit Schwefelwasserstoff niedergeschlagen.

Erst bei starker Concentration bilden sich im Filtrat vollkommen weifse grofse Krystalle des Sulfates.

Dieses Salz ist in Wasser ausnehmend löslich, ebenfalls löst es sich leicht in warmem Weingeist; aus der weingeistigen Lösung scheidet es sich aber beim Erkalten sofort in kleinen warzenförmigen undeutlichen Krystallen ab.

Die Formel leitet sich aus seiner Bildungsweise folgendermafsen ab:

$$2\,(C_{22}H_{27}N_2O_2Cl) + SO_4Ag_2 = (C_{22}H_{27}N_2O_2)_2SO_4 + 2\,AgCl.$$

Dieselbe verlangt 9,37 pC. Schwefelsäure (SO_3).

0,9860 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,0855 Wasser.

0,412 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,1135 schwefelsauren Baryt.

	Berechnet	Gefunden
Schwefelsäure	9,37 pC.	9,46 pC.
2 Molec. Wasser	8,67 „	7,8 „

Strychninoxäthylhydrat. — Ich versuchte zuerst die Base aus ihrer Chlorverbindung durch Behandlung ihrer wässerigen Lösung mit Silberoxyd zu isoliren.

Es mufs hierbei Erwärmen, sowie ein Ueberschufs von Silberoxyd vermieden werden, weil die freie Base dadurch leicht verändert wird; die Flüssigkeit nimmt dann eine tief rothe Färbung an.

Das von Chlorsilber getrennte stark alkalisch reagirende Filtrat wurde etwas eingeengt, worauf es unter der Luftpumpe zu einer breiartigen Masse erstarrte.

Diese war in Wasser leicht löslich; Weingeist fällte daraus ein schmutzig-weifses Pulver. Die wässerige Lösung dieses Pulvers war, frisch bereitet, ohne jegliche Reaction auf Lackmuspapier und absolut geschmacklos, während sämmtliche vorher erwähnten Verbindungen einen eigenthümlichen, Anfangs süfslichen, dann scharf bitteren Geschmack haben.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugte beim Zusammenstehen mit der wässerigen Lösung dieses Körpers einen schwarzen

Niederschlag, während sich die Flüssigkeit grün färbte. Ammoniak gab in dem Filtrate keinen Niederschlag.

Mit Chlorbaryum und Ammoniak versetzt schieden sich nach einiger Zeit weifse körnige Krystalle aus.

Ammoniak allein veränderte die Lösung nicht.

Platinchlorid fällte sowohl die freie, als die mit Salzsäure versetzte Verbindung.

Von letzterem Salze hinterliefsen 0,1922 Grm. beim Glühen 0,0333 metallisches Platin, entsprechend 17,32 pC. Platin.

Es scheint, dafs bei der Zerlegung des Chlorids mit Silberoxyd zugleich ein Theil der Base unter Austreten von Wasser sich in eine *Vinylverbindung* verwandelt hatte, ähnlich wie die Bromäthylbasen von A. W. Hofmann *) mit Silberoxyd und Wasser zum Theil in Vinylbasen verwandelt werden. Nehmen wir hiernach für das Platindoppelsalz die Formel

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH \end{matrix} . N(C_{21}H_{22}NO_2)Cl + PtCl_2$$

an, so berechnet sich hieraus der procentische Platingehalt zu 17,4 pC.

Der in Weingeist lösliche stark alkalisch reagirende Theil der Base wurde mit Salzsäure und Wasser versetzt, dann mit Thierkohle zu entfärben versucht, was allerdings nicht vollkommen gelang, und die sich aus dem Filtrate abscheidenden Krystalle mit Platinchlorid gefällt.

Dieses Platindoppelsalz war nicht wie das ursprüngliche schön orangefarben, sondern mehr schmutzig-gelb und färbte sich am Lichte noch dunkler.

0,3390 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes hinterliefsen beim Glühen 0,0580 Platin, entsprechend 17,11 pC.

*) Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1860, 344.

Platin. Nach der bereits angegebenen Formel des Platindoppelsalzes berechnen sich 16,94 pC. Platin.

0,5650 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0260 Wasser, entsprechend 4,60 pC. Wasser.

Für $1^1/_2$ Mol. Wasser berechnen sich 4,42 pC. Wasser, während das früher erhaltene Platindoppelsalz wasserfrei war.

Bei zwei Verbrennungen der auf beschriebene Weise erhaltenen Base fand ich einen geringeren Kohlenstoffgehalt, als sich aus der Formel berechnet.

Erst später gelang es mir, auch aus dieser Verbindung durch wiederholtes Auflösen in Weingeist und Fällen mit Aether die Base in schneeweifsen Krystallen zu erhalten, weshalb ich die Resultate der Analyse des unreinen Präparates nicht mittheile. Das aus der reinen Base durch Auflösen in Salzsäure und Ausfällen mit Platinchlorid erhaltene Doppelsalz war eben so schön orangefarben, wie das früher beschriebene.

Wegen der leichten Veränderlichkeit der freien Base durch Silberoxyd schien deren Darstellung aus dem Sulfate durch Ausfällen der Schwefelsäure mit Barytwasser vortheilhafter.

Das Sulfat wurde deshalb mit einer kochend gesättigten Barytlösung zersetzt und die geringe Menge des überschüssigen Baryts durch wenige Blasen von Kohlensäure *) niedergeschlagen.

*) Ich leitete zu einer kleinen Probe von der Lösung der freien Base Kohlensäure. Nachdem die Lösung zur Verjagung der freien Kohlensäure eine Zeit lang gekocht wurde, stellte ich dieselbe auf einer Uhrschale in den Exsiccator.

Der Inhalt des Uhrglases war bis zum nächsten Morgen vollständig zu einer durchsichtigen rothen glasigen Masse erstarrt, welche auf Zusatz von Säure reichlich Kohlensäure entwickelte.

Die klare Lösung des freien Strychninoxäthylhydrats wurde eingedampft, in Weingeist gelöst und mit Aether ausgefällt.

Zunächst schlägt sich in geringer Menge ein brauner amorpher Körper nieder, der sich an der Wand des Gefäfses fest ansetzt, so dafs die fast völlig entfärbte Flüssigkeit klar abgegossen werden kann.

Auf weiteren Zusatz von Aether scheiden sich alsbald, besonders rasch beim Schütteln der Flüssigkeit, blendend weifse, zu kleinen Büscheln vereinte Krystalle der freien Base ab.

0,5465 Grm. dieser Krystalle verloren bei 110° 0,0570 Wasser.

0,1973 Grm. hiervon wurden mit chromsaurem Blei, Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt; dieselben ergaben 0,5050 Kohlensäure und 0,1300 Wasser.

Aus der Formel $C_{23}H_{28}N_2O_4$ berechnen sich in Procenten

	Berechnet		Gefunden
C_{23}	276	69,70	69,80
H_{28}	28	7,07	7,28
N_2	28	7,07	—
O_4	64	16,16	—
	396	100,00	—
$2^1/_2$ Mol. Wasser	45	10,2	10,43
	441		

Das Strychnin verhält sich hiernach gegen salzsaures Aethylenoxyd analog dem Trimethylamin, indem es sich damit zu einer Ammoniumbase verbindet. Auch hierbei zeigt es sich, trotzdem dafs es 2 At. Stickstoff enthält, als *einsäurige Base*. So lange die Structur des Strychnins nicht näher bekannt ist, läfst sich auch die nähere Constitution der Base nicht entwickeln; doch können wir nach Analogie mit dem Cholin folgende Formel annehmen:

$$\begin{array}{l} CH_2 . OH \\ | \\ CH_2 . N(C_{21}H_{22}NO_2)Cl \end{array}$$

Notiz über die physiologische Wirkung des Strychninoxäthylchlorids.

Methyl- und Aethylstrychnin-Verbindungen wirken dem Curare auffallend ähnlich, wie schon Professor Schroff in Wien im Jahre 1866 hinsichtlich des Methylstrychnins nachwies, was seitdem durch Brown und Fraser, durch Jolyet und An. Cahours bestätigt wurde.

Versuche mit Strychninoxäthylchlorid, welche im physiologischen Institute des Herrn Professor Vierordt ausgeführt wurden, ergaben Folgendes.

Zur vollen schnellen Wirkung ist die subcutane Injection des Giftes nothwendig.

Mittelgrofse Frösche gehen bei Anwendung von 3 bis 4 Milligramm zu Grunde. Aber schon sehr viel kleinere Dosen lähmen die motorischen Nerven stunden-, ja tagelang vollständig, während die Muskeln bei directer Reizung durch Inductionsströme sich sehr kräftig contrahiren. Das Herz wird selbst bei letalen Dosen nicht afficirt. Wenn bei nicht letalen Dosen das Thier nach stunden- oder tagelangem Scheintod allmälig erwacht, so stellt sich häufig eine oft lang dauernde tetanische Steifheit ein. Die Reflexempfindlichkeit ist alsdann zugleich gesteigert, so dafs Berührungen der Haut Krämpfe auslösen.

Ob hierbei Strychnin frei wird, wie Schroff bezüglich des Methylstrychnins vermuthet, kann ich nicht angeben.

Dafs das bei diesen Versuchen angewandte Strychninoxäthylchlorid Spuren von Strychnin noch enthalten habe, ist sehr unwahrscheinlich, da die äufserste Grenze der Wahrnehmbarkeit durch den Geschmack bei einer Verdünnung von 1 Theil zu 7000 Th. Wasser erreicht schien.

Reines Strychnin schmeckt in 700,000 Th. Wasser gelöst noch deutlich bitter.

Das Strychninoxäthylchlorid schmeckt anfänglich süfs und hat einen bitteren Nachgeschmack; bei sehr starker Verdünnung bemerkte ich nur den süfsen Geschmack.

Ueber Sulfomaleïnsäure;

von *Demselben.*

In gleicher Weise wie die Fumarsäure beim Kochen mit einer Lösung von neutralem schwefligssurem Kali sulfofumarsaures Kali bildet *), geht unter denselben Bedingungen auch die Maleïnsäure eine Verbindung ein.

Ich habe die hierbei entstehende Säure näher untersucht und theile nachfolgende Resultate mit.

23,2 Grm. Maleïnsäure, welche durch Destillation aus Aepfelsäure erhalten wurden, kochte ich mit 110 CC. einer Lösung von neutralem schwefligsaurem Kali (bereitet aus 100 Grm. CO_3K_2 in 400 CC. Wasser) mehrere Stunden lang in einer Retorte mit Rückflufskühler.

Die so erhaltene Flüssigkeit schied beim ruhigen Stehen farblose grofse, leidlich gut ausgebildete, doch nicht mefsbare Krystalle eines Kalisalzes von folgender Zusammensetzung aus.

1,1910 Grm. lufttrockene Krystalle verloren bei 100° 0,1415 Wasser oder 11,8 pC.

0,4995 Grm. bei 100° getrocknetes Kalisalz gaben 0,3160 schwefelsaures Kali.

0,5015 Grm. bei 100° getrocknete Substanz wurden mit Kali und Salpeter geschmolzen und gaben 0,4412 schwefelsauren Baryt.

Das Salz war mithin durch directe Addition von $C_2H_2(COOH)_2 + K_2SO_3$ entstanden.

---

*) Vgl. B. Credner, Inaugural-Dissertation; Tübingen 1869.

	Berechnet		Gefunden
C_4	48	17,52	—
H_4	4	1,46	—
K_2	78	28,47	28,43
S	32	11,70	12,08
O_7	112	40,85	—
	274	100	
$2\,H_2O$	36	11,6	11,8
	310		

Aus der sauer reagirenden Lösung dieses Salzes wurde durch Neutralisation mit kohlensaurem Kali das neutrale sulfomaleïnsaure Kali erhalten.

Neutrales sulfomaleïnsaures Kali. — Die Lösung dieses Salzes reagirt schwach alkalisch; beim langsamen Verdunsten an der Luft wurden daraus durchsichtige wasserhaltige Krystalle erhalten.

1,4010 Grm. derselben verloren erst bei 170° das Wasser vollständig und zwar 0,0810 oder 5,78 pC.

0,4480 Grm. des getrockneten Salzes gaben 0,3700 schwefelsaures Kali, entsprechend 37,43 pC. Kalium.

Die Formel des Salzes ist demnach $C_4H_3K_2SO_7 + H_2O_2$ wonach der Wassergehalt 5,46 pC. und der Kaliumgehalt des trockenen Salzes 37,5 pC. beträgt.

Beim Zusammenbringen des direct erhaltenen sauren Kalisalzes mit einer Bleizuckerlösung entstand ein gelblichweifser schwerer Niederschlag, welcher beim Kochen krystallinisch wurde.

Durch Zerlegen dieses Niederschlages mit Schwefelwasserstoff wurde nicht die freie Sulfomaleïnsäure, sondern ein Kalisalz mit 1 Aeq. Kalium erhalten *).

Saures sulfomaleïnsaures Kali. — Das vom Schwefelblei getrennte Filtrat wurde zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs

*) Der durch Bleizuckerlösung entstandene Niederschlag war also ein Bleikalidoppelsalz.

gekocht und mit Weingeist bedeckt, worauf bald kleine durchsichtige Krystalle des erwähnten Salzes ausgeschieden wurden. In concentrirter Lösung mit Weingeist vermischt, wird es als breiartige Masse gefällt, welche an der Luft erhärtet.

1,0135 Grm. des krystallisirten Salzes verloren bei 170° nur 0,0010 Wasser; das Salz war demnach wasserfrei.

0,5155 Grm. lieferten 0,1865 schwefelsaures Kali oder 16,89 pC. Kalium.

Der Formel $C_4H_3KSO_7$ entsprechen 16,52 pC. Kalium.

Beim Erhitzen auf dem Platinblech bläht sich das Salz eben so wie das Schwefelcyanquecksilber zu einer sehr voluminösen Masse auf.

Neutrales sulfomaleïnsaures Bleioxyd. — Dieses Salz erhielt ich beim Fällen des sauren Kalisalzes (mit 1 Aeq. Kalium) mit Bleizuckerlösung.

In der Kälte gefällt bildet es einen voluminösen weifsen Niederschlag, welcher beim Stehen oder Kochen krystallinisch wird. Es ist in Wasser wenig löslich, leicht in Essigsäure.

Eine Bleibestimmung des bei 150° getrockneten Salzes ergab aus 0,4685 Grm. 0,4210 schwefelsaures Bleioxyd, entsprechend 61,38 pC. Blei.

Die Formel $C_4H_3Pb_3SO_7$ verlangt 61,43 pC. Blei. — Das Salz, welches ich zu einer Wasserbestimmung verwandte, war wahrscheinlich nicht lufttrocken.

Es verloren 1,3595 Grm. bei 150° 0,3670 Wasser = 26,99 pC.

Sulfomaleïnsaurer Baryt. — Barytsalze erzeugen in den Lösungen der sulfomaleïnsauren Salze einen weifsen pulverigen Niederschlag, welcher in kaltem Wasser wenig, reichlicher in heifsem Wasser löslich ist.

Das aus dem Kalisalze dargestellte Barytsalz wurde bei 130° getrocknet; 0,4525 Grm. hiervon lieferten 0,3925 schwefelsauren Baryt, entsprechend 51,01 pC. Baryum.

Die Formel $C_4H_3Ba_3SO_7$ bedingt

	Berechnet	Gefunden
Baryum	51,31	51,01.

Kalksalze der Sulfomaleïnsäure. — Kohlensaurer Kalk sättigt die freie Sulfomaleïnsäure nicht vollständig; es resultirt hierbei eine sauer reagirende Flüssigkeit, welche eingedampft selbst bei längerem Stehen nicht krystallisirt, sondern (besonders leicht in dünner Schichte) als feste durchsichtige Masse erstarrt. Durch Weingeist wird ein Salz in verdünnter Lösung als Pulver, welches vom Weingeist getrennt leicht wieder zusammenklebt, in concentrirter Lösung als Syrup gefällt.

Es ist diefs jedenfalls ein Salz mit 2 Aeq. Calcium, wie es die Sulfobernsteinsäure unter gleichen Bedingungen auch bildet.

Ein neutral reagirendes Kalksalz kann aus dem beschriebenen sauren Salze durch Neutralisation mit Kalkmilch und Ausfällen des überschüssigen Kalkes durch Kohlensäure erhalten werden.

Die concentrirte Lösung stand mehrere Wochen, ehe sich Krystalle gebildet hatten; die ganze Flüssigkeit erstarrte dann plötzlich, vielleicht durch den Einfluſs einer strengen Kälte, zu einer festen Krystallmasse.

Ohne Zweifel wird diesem Salze die Formel

$$C_4H_3Ca_2SO_7 + x\,H_2O$$

zukommen.

Sulfomaleïnsaures Silberoxyd. — Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das saure Kalisalz (mit 1 Aeq. Kalium) durch Ammoniak neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt.

Das sulfomaleïnsaure Silberoxyd stellt einen schweren, in kaltem Wasser etwas, reichlich in heifsem Wasser löslichen Niederschlag dar.

Es kann auf 100° erhitzt werden, ohne seine Farbe zu verändern; hierbei verliert es kein Wasser.

0,2190 Grm. gaben beim Fällen mit Salzsäure 0,1810 Chlorsilber.

Es hat daher die Formel $C_4H_3Ag_2SO_7$.

	Berechnet	Gefunden
Silber	62,43	62,24.

Nach obiger Darstellungsweise erhält man zwar ein reines Präparat; sie hat aber den Nachtheil, dafs ein Theil des Silbersalzes verloren geht.

Das sulfomaleïnsaure Silberoxyd ist in Salpetersäure leicht löslich, ohne durch Ammoniak wieder ausgefällt zu werden, mithin auch löslich in bei obigem Verfahren sich bildendem salpetersaurem Ammoniak.

Vielleicht wäre die Darstellung desselben aus der Barytverbindung durch Zersetzen mit salpetersaurem Silberoxyd vortheilhafter.

Sulfomaleïnsäure. — Die schon bei Gelegenheit der Bildung des sulfomaleïnsauren Kalkes erwähnte freie Sulfomaleïnsäure wurde durch Zerlegung des Silbersalzes mittelst Schwefelwasserstoff erhalten.

In der concentrirten Flüssigkeit setzten sich bei längerem Stehen unter der Luftpumpe undeutliche Krystalle ab.

Beim Schmelzen der Sulfomaleïnsäure oder ihrer Salze mit Kalihydrat liefsen sich als Rückbildungsproducte erwarten:

a) Maleïnsäure
b) Fumarsäure } durch Austreten von $SO_2 + H_2O$.
c) Bernsteinsäure „ „ „ SO_3.

Auf Aepfelsäure konnte wohl nicht gerechnet werden, da deren Alkalisalze beim Erhitzen mit überschüssigem Kalihydrat in Essigsäure und Oxalsäure zersetzt werden, ferner auch beim Erhitzen für sich unter Austreten von Wasser in fumarsaure Salze übergehen.

Der Versuch zeigte, dafs wenn Sulfomaleïnsäure bis zum Schmelzen mit Kalihydrat erhitzt wird, nur Fumarsäure entsteht.

Ein Theil der Schmelze wurde mit Salzsäure gekocht, wobei sich reichlich schweflige Säure entwickelte; Schwefelsäure war in der Lösung nicht nachzuweisen, mithin hatte sich auch keine Bernsteinsäure gebildet.

Der übrige Theil der Schmelze wurde in Wasser gelöst, die schweflige Säure durch Schwefelsäure verjagt.

Beim Stehen der sauren Lösung schieden sich deutliche Krystalle aus, welche reine Fumarsäure waren. In Wasser gelöst gaben sie selbst in sehr verdünnter Lösung einen weifsen Niederschlag von fumarsaurem Silberoxyd.

Das trockene Salz verpuffte beim Erhitzen mit Hinterlassung einer tief sammetschwarzen Kohle.

0,3315 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,2880 Chlorsilber oder 65,37 pC. Silber.

Das fumarsaure Silberoxyd, $C_4H_2Ag_2O_4$, enthält 65,45 pC. Silber.

Um die in der Mutterlauge enthaltene Fumarsäure noch zu gewinnen (nachdem die ausgeschiedenen Krystalle für sich gesammelt waren) neutralisirte ich die Flüssigkeit mit Ammoniak und trennte das fumarsaure Ammoniak von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniak durch Weingeist.

Aus der weingeistigen Lösung krystallisirt das fumarsaure Ammoniak in grofsen durchsichtigen rhombischen Tafeln.

Sulfobernsteinsäure.

Diese Säure wurde nach der Methode von Fehling *) dargestellt, um sie mit den ihr isomeren Säuren, der Sulfomaleïn- und der Sulfofumarsäure zu vergleichen.

*) Diese Annalen XXXVIII, 265; XLIX, 203.

Aus dem Kalksalze dieser Säure mit 2 Aeq. Ca erhielt ich durch Kochen mit Kalkmilch und Ausfällen des überschüssigen Kalkes durch Einleiten von Kohlensäure *neutralen sulfobernsteinsauren Kalk.*

Die Lösung dieses Salzes erstarrte eben so wie die des neutralen sulfomaleïnsauren Kalkes erst nach mehrwöchentlichem Stehen zu einer harten Krystallmasse, nachdem ich einen Krystall des sulfomaleïnsauren Kalkes in die Flüssigkeit geworfen hatte.

Das neutrale sulfobernsteinsaure Kali, welches durch Kochen des Barytsalzes mit kohlensaurem Kali erhalten wurde, habe ich einer Wasserbestimmung unterworfen.

1,1110 Grm. enthielten 0,1645 Grm. oder 14,81 pC. Wasser.
3 Mol. Wasser entsprechen 14,75 pC.

Durch Zersetzung des neutralen sulfobernsteinsauren Kali's mit salpetersaurem Silberoxyd erhielt ich einen weifsen schweren Niederschlag von *sulfobernsteinsaurem Silberoxyd.* Es ist schon in heifsem Wasser reichlich, in stark verdünnter Salpetersäure, Ammoniak und salpetersaurem Ammoniak leicht löslich, wie ich mich durch Versuche überzeugte.

Das Silbersalz, aus reinem Alkalisalz dargestellt, ist eben so beständig, wie das sulfomaleïnsaure Silberoxyd; enthält es dagegen überschüssiges Alkali, so wirkt das sich bildende Silberoxyd allerdings zersetzend auf das entstandene Silbersalz ein.

Wenn Fehling*) angiebt, dafs sich der gebildete Niederschlag von sulfobernsteinsaurem Silberoxyd beim Auswaschen vollständig unter grüner Färbung zersetzt, so hat er kein reines Präparat in Händen gehabt.

*) Gmelin, Handb. d. Chemie V, 273.

Beim Schmelzen der Sulfobernsteinsäure mit Kali liefsen sich dieselben Producte, wie bei der Sulfomaleïn- und der Sulfofumarsäure erwarten.

Auch hier erhielt ich nach der bei der Sulfomaleïnsäure angegebenen Methode nur Fumarsäure, welche wiederum an dem Verhalten ihres Silbersalzes erkannt wurde.

Da der Gedanke nahe lag, dafs die gebildete Fumarsäure erst als secundäres Zersetzungsproduct aufgetreten und aus Aepfelsäure entstanden sei, so mufste ich zur Bestätigung meiner Ansicht ein etwas abgeändertes Verfahren wählen.

Zu diesem Zwecke wurde sulfobernsteinsaures Kali längere Zeit in constanter, möglichst concentrirter Kalilösung gekocht.

Die Flüssigkeit entwickelte beim Versetzen mit Schwefelsäure ebenfalls schweflige Säure; sie wurde darauf stark eingeengt und mit verdünntem Weingeist ausgezogen.

Nach dem Verjagen des Weingeistes wurde der Rückstand in Wasser gelöst und mit Chlorbaryum versetzt. Hierbei entstand ein Niederschlag, welcher, aufser Schwefelsäure, Oxalsäure enthielt, in dem Filtrate liefs sich Essigsäure nachweisen; beide sind wohl als Zersetzungsproducte der Aepfelsäure aufgetreten.

Das mit Chlorbaryum versetzte Filtrat schied beim Verdampfen sehr harte gelblichweifse Krystalle ab, welche nicht mehr in Wasser löslich schienen.

Ich habe dieselben auf 120 bis 130° erhitzt, wobei sie kein Wasser verloren.

0,1955 Grm. dieses Salzes ergaben 0,1560 schwefelsauren Baryt oder 46,8 pC. Baryum.

Die erwähnten Krystalle waren das Barytsalz einer Sulfosäure und verhielten sich dem sulfoessigsauren Baryt durchaus

gleich. Der sulfoessigsaure Baryt verliert die Hälfte seines Krystallwassers erst bei 150°, die andere Hälfte bei 250°. Der Formel $C_2H_2Ba_2SO_5 + H_2O$ entsprechen 46,75 pC. Baryum, womit auch das Resultat meiner Analyse übereinstimmt.

Vergleichen wir nun die Salze der Bernstein-, Maleïn- und Fumarsulfosäure unter einander, so finden wir bei den neutralen Kalisalzen der beiden letzten Säuren einen Krystallwassergehalt von 1 Mol., bei dem der Sulfobernsteinsäure von 3 Mol.

Das basische Bleisalz der Sulfofumarsäure, entstanden durch Neutralisation der freien Säure mit Ammoniak und Fällen mit Bleizuckerlösung, enthält nach Credner 5 Aeq. Blei.

Fehling hat durch Versetzen der Sulfobernsteinsäure mit so viel Ammoniak, dafs die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirte, ein basisches Bleisalz mit 4 Aeq. Blei erhalten.

Der Grund dieser Verschiedenheit liegt wohl nur in der stärkeren oder schwächeren Abstumpfung der freien Säure durch Ammoniak. Nach Fehling's Angabe wird dem Bleisalze mit 4 Aeq. Blei durch Kochen mit Essigsäure 1 Aeq. Blei entzogen, was wohl zu dieser Annahme berechtigt.

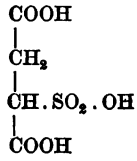
Credner *) nahm auf Grund der Verschiedenheit der Blei- und Silbersalze der Sulfofumarsäure und Sulfobernsteinsäure an, dafs beide Säuren nur isomer seien.

Nachdem es mir gelungen ist, entgegen der irrigen Angabe Fehling's, auch das Silbersalz der Sulfobernsteinsäure darzustellen, und ich dasselbe in seinem Verhalten den Silbersalzen der Sulfomaleïn- und Sulfofumarsäure als absolut gleich characterisirt habe, finde ich keinen wesentlichen

---

*) Inaugural-Dissertation; Tübingen 1869.

Grund mehr für Credner's Ansicht, sondern halte die drei Säuren Sulfomaleïnsäure, Sulfofumarsäure und Sulfobernsteinsäure für identisch, und kommt denselben die Constitutionsformel :



gemeinsam zu.

Für die mir bei den vorliegenden Arbeiten von Seiten des Herrn Prof. Strecker zu Theil gewordene werthvolle Hülfe spreche ich meinem hochverehrten Lehrer meinen wärmsten Dank aus.

Ueber einige aus Asparaginsäure entstehende Producte;

von Dr. *Eugen Schaal.*

Darstellung von Asparagin aus Asparaginsäure.

Bekanntlich ist die Asparaginsäure (die optisch-unwirksame Modification) aus den Ammoniaksalzen der Aepfelsäure, Maleïnsäure oder Fumarsäure von Pasteur*) sowie von Dessaignes**) synthetisch dargestellt worden; dagegen hat man das Asparagin bis jetzt noch nicht künstlich erhalten.

Ich habe diefs nun nach folgendem Verfahren auszuführen versucht. Zuerst war es die Aufgabe, den *Monäther* der

*) Diese Annalen LXXXII, 324.

**) Daselbst LXXXIII, 83.

Asparaginsäure zu gewinnen, welcher bei der Einwirkung von Ammoniak voraussichtlich Asparagin geben würde, wie folgende Gleichung zeigt:

$$C_2H_3\begin{cases}COOH\\NH_2\\COOC_2H_5\end{cases} + NH_3 = C_2H_3\begin{cases}COOH\\NH_2\\CONH_2\end{cases} + C_2H_6O.$$

Reine Asparaginsäure (durch Behandeln von Asparagin mit Barytwasser erhalten) wurde zunächst in die *Monosilberverbindung* verwandelt (sie enthielt 48,4 pC. Silber, war daher mit etwas *Disilberverbindung* vermengt), und diese in einer Retorte mit Jodäthyl und etwas Weingeist versetzt im Wasserbade gelinde erwärmt, wobei sehr rasch die Umsetzung vor sich ging, was sich leicht an dem gebildeten Jodsilber erkennen liefs. Durch stärkeres Erwärmen wurde überschüssiges Jodäthyl mit dem Weingeist verjagt, hierauf die Masse mit Aether behandelt, wobei eine schmierige Masse zurückblieb, aus der sich aber mit Weingeist leicht der Asparaginsäureäther vollends ausziehen liefs, welcher von dem Jodsilber durch Filtration getrennt wurde.

Aus der ätherischen Lösung schieden sich bald Krystalle ab, dagegen aus der alkoholischen erst nach langem Stehen. Bei einem im Winter angestellten Versuche fanden sich auch in der alkoholischen Lösung (des optisch-unwirksamen Aethers) nach wenigen Tagen Krystalle.

Sowohl der Rückstand des ätherischen als auch der des alkoholischen Auszugs wurde mit starkem wässerigem Ammoniak versetzt; in der ersteren zeigten sich minimale Kryställchen nach einiger Zeit, dagegen in der alkoholischen selbst nach Jahresfrist nichts.

Bei einem erneuten und mit einer gröfseren Menge angestellten Versuche erhielt ich aus Asparaginsäureäther deutliche Krystalle von Asparagin in genügender Menge. Sie waren in ihren physikalischen Eigenschaften, sowie in

ihrem chemischen Verhalten, mit dem natürlichen Asparagin durchaus übereinstimmend.

Auch ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_4H_8N_2O_3 + H_2O$.

0,1695 Grm. der lufttrockenen Krystalle verloren bei 100° C. 0,0205 Wasser, entsprechend 12,0 pC. Wasser.

	Gefunden	Berechnet
Wasser	12,0	12,0.

Bei der Stickstoffbestimmung mit Natronkalk gaben 0,147 Grm. bei 100° getrockneter Substanz 0,4935 Platinsalmiak, entsprechend 21,22 pC. Stickstoff.

	Gefunden	Berechnet
Stickstoff	21,22	21,26.

Einwirkung von Salzsäure bei hoher Temperatur auf Asparagin.

Durch Einwirkung von trockener Salzsäure verlieren bekanntlich, wie A. Kohler *) und J. Preu **) gezeigt haben, sowohl *Leucin* als auch *Alanin*, welche durch blofses Kochen mit Salzsäure durchaus keine Veränderung erleiden, 1 Mol. Wasser und gehen in *Leucinimid* und *Lactimid* über. Es war zu erwarten, dafs die diesen Amidokörpern in manchen Beziehungen so ähnliche Asparaginsäure auch eine analoge Veränderung erleiden würde.

Zunächst wurde Asparagin in einem Liebig'schen Trockenapparat direct der Einwirkung trockenen Salzsäuregases ausgesetzt, und die Masse im Paraffinbad nach und nach bis zu 180° C. erhitzt. Bei 140° fing die Masse an sich stark aufzublähen und verlor viel Wasser. Nach dreitägigem Erwärmen blieb eine weifse harte trockene Masse

*) Inauguraldissertation, Tübingen 1864; diese Annal. CXXXIV, 367.

**) Inauguraldissertation, Tübingen 1861; diese Annal. CXXXIV, 372.

zurück, die nun zuerst gepulvert und dann mit kaltem Wasser behandelt wurde, wobei der gröfsere Theil ungelöst blieb. Der Rückstand wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht, bis nach sechsmaligem Kochen das Filtrat sich beim Erkalten nur noch schwach trübte. Die Hälfte des in kaltem Wasser unlöslichen Theils blieb so zurück. Beim Erkalten der kochenden Lösung schied sich eine in kaltem Wasser schwer lösliche Substanz ab.

Die Analysen der schwer löslichen Substanz ergaben Folgendes:

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, chlorsaurem Kali und vorgelegten Kupferspänen gaben 0,1897 Grm. Substanz 0,313 Kohlensäure und 0,0815 Wasser. Bei der Stickstoffbestimmung mit Natronkalk gaben 0,2245 Grm. Substanz 0,4462 Platinsalmiak (oder 0,191 Platin). Diefs ist in Procenten:

45,0 Kohlenstoff
4,8 Wasserstoff
12,4 Stickstoff.

Auf die bisher angeführte Weise konnten nur wenige Gramme Asparagin in Arbeit genommen werden, und auch diefs war schwierig, weil die sich aufblähende Masse wiederholt die Röhren des Liebig'schen Trockenapparats verstopfte. Bei einigen wiederholten Darstellungen wurde nun das Asparagin in einer Abdampfschale im Wasserbad mit überschüssiger concentrirter Salzsäure gekocht, die möglichst trockene Masse in eine Retorte gebracht, durch deren Tubulus fortwährend ein Strom getrockneter Kohlensäure eingeleitet, und die Masse im Paraffinbade auf 120° C. erhitzt. Nach etwa 10stündigem Erhitzen wurde die Temperatur erhöht, worauf bei 140° von Neuem Salzsäure und Wasser austrat,

bis schliefslich, nach mehrtägigem Erhitzen und bis auf 200° C. gesteigerter Wärme, die Masse trocken wurde und keine sauren Dämpfe mehr bemerklich waren.

Die fernere Behandlung war dieselbe wie oben. 30 Grm. gaben so etwa 34 Grm. der rohen Masse.

Es zeigte sich, dafs bei langsam steigender Temperatur und möglichst lange dauerndem Erhitzen (bis zu 6 Tagen) hauptsächlich die unlösliche Substanz gebildet wurde. Wird zu viel Asparagin in Arbeit genommen, oder gleich Anfangs zu rasch auf eine höhere Temperatur erwärmt, so bräunt sich die Masse.

Analysen der in Wasser schwer löslichen Substanz.

1,205 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 130° C. getrocknet 0,116 Wasser, also 9,63 pC.

Ferner gaben 0,2842 Grm. Substanz bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, chlorsaurem Kali und vorgelegten Kupferspänen 0,493 Kohlensäure und 0,0945 Wasser.

Ferner gaben 0,3293 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei, Kupferoxyd und vorgelegten Kupferspänen verbrannt 0,5715 Kohlensäure und 0,112 Wasser.

0,3463 Grm. Substanz lieferten mit Natronkalk verbrannt 0,7698 Platinsalmiak und 0,3355 Platin, entsprechend 13,96 und 13,905 pC. Stickstoff.

Dieser Verbindung kommt folgende Formel zu: $C_{16}H_{14}N_4O_9$; sie ist hiermit als ein Anhydrid anzusehen, welches 4 Mol. Asparaginsäure unter Wasseraustritt vereinigt enthält; nämlich

$C_{16}H_{28}N_4O_{16}$ 4 Mol. Asparaginsäure
$C_{16}H_{14}N_4O_9$

$H_{14}O_7$

treten als Wasser aus.

Die procentische Berechnung ist folgende:

	Berechnet	Gefunden	
C	47,80	47,80	47,38
H	3,45	3,69	3,78
N	13,80	13,96	13,90
O	35,45	—	—
	100,00.		

Ein Theil der in Wasser schwerlöslichen Substanz wurde in Wasser und Ammoniak gelöst, das freie Ammoniak verdampft und nun mit Silberlösung versetzt. Von dem reichlich erfolgten gewaschenen und getrockneten Niederschlag gaben 0,2725 Grm. verbrannt 0,0485 Grm., entsprechend 17,8 pC. Silber.

Das Silbersalz enthält hiernach auf obige Menge mit 16 C etwa 1 Aeq. Silber.

Die Analysen der in Wasser *unlöslichen* Substanzen ergaben Folgendes:

1,4025 Grm. der lufttrockenen Substanz wogen nach dem Trocknen bei 100 bis 120° C. 1,2295 Grm.; also Wasserverlust 12,3 pC.

Bei einer zweiten Portion von 0,4655 Grm. hinterblieben nach dem Trocknen 0,4345 Grm.; also Wasserverlust 12,5 pC.

Zur Ermittelung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts wurden 0,3315 Grm. des getrockneten Salzes mit Kupferoxyd (chlorsaurem Kali und vorgelegten Kupferspänen) verbrannt; diese gaben 0,5873 Grm. Kohlensäure und 0,1098 Grm. Wasser, oder 48,32 pC. Kohlenstoff und 3,68 pC. Wasserstoff.

Eine zweite Probe von 0,3273 Grm. Substanz gab mit chromsaurem Blei, Kupferoxyd und vorgelegten Kupferspänen verbrannt 0,5875 Grm. Kohlensäure und 0,1065 Grm. Wasser, also Kohlenstoff 48,95 pC., Wasserstoff 3,6 pC.

Bei der Stickstoffbestimmung mit Natronkalk gaben 0,2598 Grm. Substanz 0,5688 Grm. Platinsalmiak oder 0,2495

Grm. Platin; dieſs ergiebt für Platinsalmiak 13,75 pC., für Platin 13,64 pC. Stickstoff.

Die Resultate dieser Analysen sprechen für folgende Formel :

$$C_{32}H_{26}N_8O_{17}.$$

8 Mol. Asparaginsäure = $C_{32}H_{56}N_8O_{32}$

$C_{32}H_{26}N_8O_{17}$

es traten also aus H_{30} O_{15}.

Die procentische Zusammensetzung dieses bei 100 bis 120° C. getrockneten Productes ist also :

	Berechnet	Gefunden	
C	48,36	48,32	48,95
H	3,30	3,68	3,60
N	14,10	13,75	13,64
O	34,24	—	—
	100,00.		

Der Wassergehalt der lufttrockenen Substanz beträgt nach obiger Formel 12 Mol.

Die unlösliche sowohl als auch die schwerlösliche Substanz sind daher aus Asparaginsäure unter Austreten von Wasser entstanden; sie gehen bei der Behandlung mit Ammoniak oder Barytwasser wieder in Asparaginsäure über. In Ammoniak lösen sie sich sehr leicht auf; die Lösung giebt mit Barytlösung einen schwerlöslichen Niederschlag, dessen Analyse zu keiner einfachen Formel führt. Kocht man die ammoniakalische Lösung anhaltend mit Barytwasser und fällt hierauf den Baryt mit Schwefelsäure genau aus, so entstehen beim Verdunsten Krystalle von *Asparaginsäure*. Dieselben waren wasserfrei und zeigten folgende Zusammensetzung.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd, Kupferoxyd und vorgelegten Kupferspänen gaben 0,3812 Grm. der trockenen Substanz 0,5128 Grm. Kohlensäure und 0,1813 Grm.

Wasser, entsprechend 36,69 pC. Kohlenstoff und 5,28 pC. Wasserstoff.

Bei der Stickstoffbestimmung mit Natronkalk gaben 0,1604 Grm. Substanz 0,118 Grm. Platin, entsprechend 10,44 pC. Stickstoff.

Die hieraus berechnete Formel ist $C_4H_7NO_4$, also die der Asparaginsäure.

	Berechnet	Gefunden
C	36,1	36,69
H	5,3	5,28
N	10,6	10,44
O	48,0	—
	100,0.	

Kupfersalz aus Asparaginsäure.

Sowohl beim Kochen der Mutterlauge als auch dieser weifsen Krystalle mit gefälltem Kupferoxyd wurde ein schwer lösliches, in hübschen Nadeln krystallisirendes ultramarinblaues Salz erhalten. Dieses Salz verlor bei 100 bis 110° C. 21,09 pC. Wasser. Der Kupfergehalt in dem so getrockneten Salz betrug 29,94 pC.; bei 120 bis 130° C. längere Zeit getrocknet verlor es 32,53 pC. Wasser, zeigte aber schon leichte Spuren von Zersetzung; bis 120° C. hatte es 27 pC. Wasser verloren.

Die Angaben von Dessaignes, dafs das asparaginsaure Kupfer bei 160° C. getrocknet werden könne, haben sich bei mir nicht bewährt, indem drei Proben zwischen 130 und 140° C. sich zersetzten und bei einer vierten bei 128° C. die Zersetzung begann.

Der Kupfergehalt des bei 120 bis 130° C. getrockneten Salzes betrug 34,32 pC. Hiermit stimmt das schon bekannte asparaginsaure Kupferoxyd annähernd. Es enthält nämlich 5 Mol. = 31,64 pC. Krystallwasser, und 32,4 pC. Kupfer im

wasserfreien Salze. Der etwas gröfsere Verlust beim Trocknen, sowie in Folge davon der gröfsere Kupfergehalt obiger Analyse erklären sich aus der beginnenden Zersetzung des Salzes.

Weder das Zinksalz noch das Cadmiumsalz dieser Asparaginsäure konnte in Krystallen erhalten werden.

Das neutrale Silbersalz wurde erhalten durch Fällen der schwach alkalisch reagirenden Lösung von Asparaginsäure in verdünntem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd. Ein Ueberschufs von Ammoniak oder Silberlösung löst den Niederschlag wieder auf. Das weifse körnige Salz wurde über Schwefelsäure getrocknet.

4,7175 Grm. verloren im Luftbade bei 90 bis 100° C. getrocknet 0,017 Grm. Wasser, also 0,36 pC.

0,6598 Grm. des Silbersalzes gaben geglüht 0,4102 Grm., also 62,17 pC. Silber.

Nach der Formel $C_4H_5Ag_2NO_4$ beträgt der Silbergehalt 62,25 pC.

Das optische Verhalten dieser Asparaginsäure,

Die Lösung dieser Asparaginsäure in Ammoniak erwies sich als nicht circularpolarisirend.

Eben so verhielt sich die ammoniakalische Lösung der in Wasser unlöslichen Substanz.

Die aus Asparaginsäure unter Austreten von Wasser entstehenden Anhydride nähern sich in der Zusammensetzung den einfachen, durch Austreten von 1 oder 2 At. Wasser aus einem Molecul Asparaginsäure abzuleitenden Anhydriden $C_4H_5NO_3$ und $C_4H_3NO_2$, welche in 100 Theilen verlangen :

C_4	41,70	C_4	49,50
H_5	4,35	H_3	3,10
N	12,18	N	14,40
O_3	41,70	O_2	33,00
	100,00		100,00.

Sie sind übrigens unzweifelhaft Condensationsproducte und enthalten stets $n C_4$ auf $n N$. Sie gehen daher auch bei der Behandlung mit Ammoniak unter vorübergehender Bildung von complicirteren Producten, deren Baryumverbindungen in Wasser theils unlöslich, theils schwerlöslich sind, zuletzt in Asparaginsäure über.

Aehnliche Körper wurden von Dessaignes *) durch Erhitzen von äpfelsaurem Ammoniak auf 200° C. erhalten; eben so erhielt Pasteur **) eine in Wasser unlösliche Substanz, deren Zusammensetzung der Formel $C_8H_8N_2O_5$ entsprach; J. Wolff ***) endlich bekam nach einem ähnlichen Verfahren aus äpfelsaurem Ammoniak eine in Wasser *schwerlösliche* Substanz, deren Zusammensetzung sich der Formel $C_4H_8NO_2$ *nähert*. Diese letzteren Bildungsweisen gehören zu den interessanteren, weil selteneren Umsetzungen, bei welchen ein Austausch der Atomgruppen im Molecul stattfindet. Sie sind in dieser Hinsicht durchaus analog der Entstehung des Taurins durch Erhitzen von isäthionsaurem Ammoniak. Der Stickstoff, welcher zunächst als Ammonium mit Sauerstoff und Carboxyl verbunden war, trat in directe Verbindung mit dem Kohlenstoff des Kerns über. Es ergiebt sich diefs daraus, dafs diese Producte durch Aufnahme von Wasser nicht in Aepfelsäure und Ammoniak, sondern in *Asparaginsäure* übergehen.

Aepfelsaures Ammoniak

$$C_2H_3\begin{cases}CO.OH\\OH\\CO.ONH_4\end{cases}$$

giebt zuletzt unter Austreten von Wasser

$$C_2H_3\begin{cases}CO\\NH\\CO\end{cases}\Big\rangle.$$

*) Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1850, 414.

**) Daselbst f. 1857, 309.

***) Daselbst f. 1850, 415.

Diese Verwandlung erfolgt aber nur durch Zusammentreten mehrerer Molecule unter Bildung condensirterer Producte.

Die vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Strecker ausgeführt. Für seine freundliche Unterstützung sage ich demselben meinen besten Dank.

Ueber Brenzweinsulfosäure;

von Dr. *Theodor Wieland.*

Verschiedene bereits vorliegende Thatsachen *) scheinen darauf hinzudeuten, dafs die ungesättigten Kohlenstoffverbindungen, in welchen man zwei Atome Kohlenstoff *doppelt* gebunden annehmen kann, ähnlich wie sie sich direct mit 2 At. Wasserstoff, Chlor oder Brom, oder auch mit 1 Mol. Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff vereinigen, so auch 1 Mol. saures schwefligsaures Alkali direct aufnehmen können. Zu diesen Körpern gehören auch die drei isomeren *Brenzcitronensäuren*, $C_5H_6O_4$, und ich habe daher auf die Aufforderung und unter Leitung des Herrn Prof. Strecker das Verhalten dieser Säuren gegen schwefligsaure Alkalien näher untersucht. Ich befolgte hierbei folgendes einfache Verfahren. Eine Lösung von *neutralem* schwefligsaurem Kali (KSO_3K) wurde mit 1 Mol. der betreffenden Säure in mäfsig concentrirter Lösung in einer Retorte mit aufwärts gerichtetem Hals und damit verbundenem Rückflufskühler einige Stunden lang

---

*) Vgl. Valet, über Phenylpropionsäure; diese Annalen CLIV, 62; Credner, über Sulfofumarsäure, Inauguraldissertation, Tübingen 1869.

gekocht. Die Lösung entwickelte hierauf beim Versetzen mit Schwefelsäure keine schweflige Säure mehr, und wurde daher durch Eindampfen das Kaliumsalz dargestellt.

Das aus der Itaconsäure dargestellte Kaliumsalz krystallisirte nicht, sondern gab beim Eindampfen einen Syrup, aus dem durch Alkohol ein Salz von gummiartigem Aussehen abgeschieden wurde, das zur Analyse nicht tauglich erschien. Blei- und Baryumacetat gaben mit der Lösung einander ähnliche, amorphe, kleisterartige Niederschläge, die sich schwer auswaschen liefsen, und zu spröden glasigen Massen eintrockneten. Auf diese Salze mufste deshalb in Betreff der Darstellung der Säure verzichtet werden. Dagegen fiel durch Chlorcalcium aus der neutralen Lösung nach kurzem Stehenlassen ein krystallinisches, in heifsem Wasser leicht-, in kaltem schwer-, in Alkohol unlösliches Calciumsalz, das durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt und der Analyse unterworfen wurde.

0,383 Grm. des bei 160° getrockneten und bei dieser Temperatur keine Wasserabnahme mehr zeigenden Salzes gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,0723 Wasser und 0,2963 Kohlensäure = 2,10 pC. H und 21,10 pC. C.

Es stimmte der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff mit dem eines Calciumsalzes, das 1 Mol. Wasser enthält, überein, und in der That verloren 0,897 Grm. des bei 160° getrockneten Salzes noch 0,030 Grm. Wasser, das sind 3,34 pC., nach 3stündigem Trocknen bei 180°.

Die Formel $(C_5H_5SO_7)_2Ca_3 + H_2O$ verlangt C und H:

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	21,58	21,10
H_{12}	12	2,16	2,10
S_2	64	11,51	—
O_{15}	240	43,17	—
Ca_3	120	21,58	—
	556	100,00.	

Der Wassergehalt ist berechnet zu 3,24 pC.
Gefunden wurden . . . . . 3,34 „

Das bei 180° getrocknete Salz ist wasserfrei und wird bei 190 bis 200° unter Bräunung zersetzt.

0,5313 Grm. desselben gaben mit Kaliumhydrat und Salpeter geschmolzen durch Fällen der sauren Lösung der Schmelze mit Baryumchlorid und Glühen des Niederschlags 0,440 schwefelsaures Baryum, entsprechend 12,10 pC. S.

0,4465 Grm. desselben gaben mit Schwefelsäure geglüht 0,3892 schwefelsaures Calcium = 22,35 pC. Ca. Desgleichen 0,229 Grm. 0,153 Calciumsulfat, entsprechend 22,49 pC. Ca.

Es führen diese Zahlen zu der Formel des wasserfreien Salzes $(C_5H_5SO_7)_2 . Ca_3$:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C_{10}	22,30	—	
H_{10}	1,86	—	
S_2	11,90	12,10	
O_{14}	41,64	—	
Ca_3	22,30	22,35	22,49
	100,00.		

Ich bestimmte noch den Wassergehalt des lufttrockenen und des bei 110° getrockneten Salzes.

0,7865 Grm. des lufttrockenen Salzes hatten nach 5 stündigem Trocknen bei 180° verloren 0,1465 Grm. Wasser = 18,63 pC.

Die Formel eines Salzes von der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}Ca_3S_2O_{14} + 7\,H_2O$ verlangt 19,00 pC. Wasser; gefunden 18,63 pC. Wasser.

Das bei 110° getrocknete Salz :

I. 0,6465 Grm. desselben hatten nach 5 stündigem Trocknen bei 180° verloren 0,0453 Grm. Wasser.

II. 0,689 Grm. nahmen nach eben so langem Trocknen bei 180° ab um 0,049 Grm.

Diese Zahlen stimmen mit dem Wassergehalt eines Salzes der Formel $C_{10}H_{10}Ca_3S_2O_{14} + 2\,H_2O$ überein. Für diese Zusammensetzung spricht auch der Calciumgehalt.

0,3785 Grm. (110°) gaben 0,267 Calciumsulfat.

	Berechnet		Gefunden	
C_{10}	120	20,91	—	
H_{10}	10	1,74	—	
Ca_2	120	20,91	20,75	
S_2	64	11,15	—	
O_{14}	224	39,03	—	
			I.	II.
$(H_2O)_2$	36	6,26	7,00	6,24
	574	100,00.		

Ich suchte nun durch Oxalsäure das Calciumsalz zu zersetzen, um die freie Säure zu erhalten. Diefs gelang nicht, da ein Theil des sich bildenden sauren Salzes nicht zerlegt wurde und neben freier Oxalsäure Calcium in Lösung blieb. Besser gelang die Darstellung der freien Säure mittelst Schwefelsäure und verdünntem Weingeist, in dem die Säure, wenn auch nicht reichlich, sich löst. Die vom Gyps abfiltrirte Lösung gab beim Eindampfen undeutlich ausgebildete Krystalle, deren geringe Quantität, die grofse Löslichkeit in Wasser und die Schwierigkeit, sie von Schwefelsäure oder dem sauren Calciumsalz vollständig zu befreien, eine genaue Analyse derselben nicht erlaubte.

Die Säure giebt bei theilweiser Neutralisation mit kohlensaurem Kalium oder Ammoniak saure, warzenförmige Krystalle darstellende Salze, die in Wasser leicht, in verdünntem Alkohol schwieriger, in starkem Alkohol nicht löslich sind. Das neutrale Kaliumsalz krystallisirt, wie oben angeführt wurde, nicht. Eisen-, Kupfer-, Quecksilber-, Zinksalze fällen die Kaliumsalzlösung nicht. Blei- und Baryumsalze geben die oben erwähnten gelatinösen, in Essigsäure löslichen Niederschläge.

Die durch Einwirkung von Kaliumsulfit auf Citraconsäure entstehende Säure ist, soweit ich sie untersuchen konnte, in

ihren chemischen Eigenschaften mit der vorigen identisch. Das gelöste Kaliumsalz giebt mit Metallsalzen dieselben ausfallenden oder gelöst bleibenden Salze. Durch Chlorcalcium wird daraus ein in Hinsicht auf Löslichkeit und krystallinische Beschaffenheit dem vorigen gleichendes Salz ausgeschieden, aus dem ich durch Schwefelsäure und verdünnten Weingeist wie oben die freie Säure darstellte. Ich habe dieses Kalksalz quantitativ untersucht.

0,2734 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben bei der Verbrennung 0,1887 Kohlensäure und 0,070 Wasser.

Diese Zahlen sprechen für ein Salz von der Formel $C_{10}H_{10}Ca_3S_2O_{14} + 7H_2O$.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	18,07	18,82
H_{24}	24	3,51	2,93
Ca_3	120	18,07	—
S_2	64	9,64	—
O_{21}	336	50,60	—
	664	99,99.	

Der Wassergehalt dieses lufttrockenen Salzes wurde mit 0,5425 Grm. bestimmt, die nach 5stündigem Trocknen bei 180° 0,053 Wasser verloren.

Berechnet wurden . . . . . 19,00 pC.
Gefunden . . . . . 19,41 „

Das bei 180° getrocknete (wasserfreie) Salz (0,435 Grm. gaben 0,3335 Grm. $CaSO_4$) enthält 22,60 Ca.

Berechnet wurden . . . . . 22,30 pC. Ca.
Gefunden . . . . . 22,60 pC. Ca.

Bei der dritten Sulfosäure aus der Mesaconsäure haben mich die Untersuchungen der chemischen Eigenschaften auf keine Reaction geführt, durch die diese Säure sich von den zwei abgehandelten unterscheiden liefse.

Das Calciumsalz bildet wieder krystallinische Massen, die dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigen, wie die zwei entsprechenden schon besprochenen Salze. Ich bestimmte darin den Gehalt an Krystallwasser, Kohlenstoff, Wasserstoff, Calcium und Schwefel.

Bei 110° getrocknetes Salz :

I. 0,2748 Grm. gaben 0,1217 Calciumsulfat = 20,37 pC. Ca.

II. 0,5200 Grm. gaben 0,3707 Calciumsulfat = 20,96 pC. Ca.

0,2823 Grm. gaben 0,2225 Baryumsulfat = 10,73 pC. S.

0,3935 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,2945 Kohlensäure und 0,0715 Wasser.

Ein Salz der Formel $C_{10}H_{10}Ca_3S_2O_{14} + 2H_2O$ verlangt nachstehende Zahlen, womit die gefundenen Daten ziemlich stimmen :

	Berechnet		Gefunden	
C_{10}	120	20,91	20,40	
H_{14}	14	2,44	2,00	
			I.	II.
Ca_3	120	20,91	20,96	20,37
S_2	64	11,15	10,73	
O_{16}	256	44,60	—	
	574	100,01.		

Das lufttrockene Salz enthielt 19,06 pC. Wasser (1,065 Grm., 5 Stunden bei 180° getrocknet, verloren 0,2130 Grm.). Berechnet wurden auf Salz mit 7 Mol. Krystallwasser 19,00 pC.

Aus der Zusammensetzung der Calciumsalze geht hervor, dafs dem Hydrat der Sulfosäuren die Formel $C_3H_5\begin{cases}COOH\\SO_2OH\\COOH\end{cases}$ zukommt, wonach man sie von der Brenzweinsäure ableiten kann, welcher die Formel $C_3H_6\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$ zukommt.

Ob alle drei Säuren identisch sind, kann ich mit absoluter Sicherheit nicht sagen; sollten, was die Theorie aller-

dings nicht unwahrscheinlich macht, Isomerieen unter ihnen vorkommen, so zeigen sie sich jedenfalls blofs in kleinen Differenzen der physikalischen Eigenschaften, deren Untersuchung an chemisch-reinen Säuren ich nicht machen konnte.

Die Brenzweinsäure hat ohne Zweifel die rationelle Formel :

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH - CO_2H, \\ | \\ CH_2 - CO_2H \end{array}$$

für welche insbesondere die durch Simpson entdeckte Synthese aus Propylencyanid und Kaliumhydrat spricht.

Hieraus würden sich drei isomere Sulfosäuren ableiten lassen, nämlich :

$$\begin{array}{l} CH_2.SO_3H \\ | \\ CH.CO_2H \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.CO_2H \\ | \\ CH\begin{cases} SO_3H \\ CO_2H \end{cases} \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C\begin{cases} SO_3H \\ CO_2H \end{cases} \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{array}$$

Ich gebe den Sulfosäuren den Namen Brenzweinsulfosäuren, da ich nicht zweifle, dafs die aus der Brenzweinsäure darstellbare Sulfosäure (aus Brenzweinsäure und rauchender Schwefelsäure) mit einer oder allen drei beschriebenen Säuren identisch ist.

Wenn drei einfach-gechlorte oder gebromte Brenzweinsäuren existiren, was die Theorie voraussehen läfst, so zweifle ich nicht, dafs sich daraus drei isomere Sulfosäuren durch Einwirkung neutraler schwefligsaurer Alkalimetalle darstellen lassen, und ich behalte mir vor, die aus den Brenzcitronensäuren dargestellten Sulfosäuren noch näher auf die Frage hin zu untersuchen, ob sie den theoretisch denkbaren drei Sulfobrenzweinsäuren entsprechen *).

---

*) Aufser diesen drei isomeren Säuren sind noch zwei andere von

Verwandlung der Sulfosäuren durch schmelzendes Kaliumhydrat.

Bei der Einwirkung von Kaliumhydrat auf die Sulfosäuren waren im Voraus zwei von einander verschiedene Wandlungen derselben denkbar. Es konnten entweder, wie diefs bei der Phenylsulfopropionsäure und merkwürdiger Weise bei der mit den in Frage stehenden Säuren homologen Sulfofumarsäure der Fall ist, die Reste des eingetretenen Schwefligsäurehydratmoleculs sich vereinigend austreten und mit Kaliumhydrat zu schwefligsaurem Kalium und Wasser zusammentreten :

$$C_2H_5\begin{cases}CO.OH\\SO_2.OH\\CO.OH\end{cases} + KOH = C_2H_4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + HSO_2.OK + H_2O,$$

indem die ursprünglichen Säuren sich regenerirten, oder war anzunehmen, dafs die Affinitäten des Kohlenstoffs durch H und Hydroxyl gesättigt bleiben und der Rest SO_2 (Sulfoxyl) austretend sich mit Kaliumhydrat direct vereinige und schwefligsaures Kalium bilde :

$$C_2H_5\begin{cases}CO_2H\\SO_2H\\CO_2H\end{cases} + KOH = C_2H_5\begin{cases}CO_2H\\OH\\CO_2H\end{cases} + HSO_2OK.$$

Ich kochte im Silbertiegel eine gesättigte Lösung von Kaliumhydrat mit dem aus der Itaconsäure dargestellten Kaliumsalz, indem ich einen bedeutenden Ueberschufs von ersterem anwandte, so lange, bis die Masse krümelig wurde, und prüfte dann durch Zusatz von überschüssiger Schwefel-

---

der Zusammensetzung $C_5H_8SO_7$ denkbar, die aus der Lipinsäure :

$$\begin{array}{l}CH_2CO_2H\\|\\CH_2\\|\\CH_2CO_2H\end{array}$$

durch Substitution von SO_3H gegen H sich herleiten lassen.

säure. Die Entwickelung von schwefliger Säure zeigte, dafs die Reaction vor sich gegangen war.

Die geschmolzene Masse löste ich in Wasser, erwärmte mit in geringem Ueberschufs zugesetzter Schwefelsäure, verdampfte bis zur Ausscheidung von Kaliumsulfat, und schüttelte die von demselben getrennte Flüssigkeit längere Zeit mit Aether.

Die durch sechsmalige Cohobation gewonnene ätherische Lösung hinterliefs beim Verdampfen wenig eines krystallinischen Rückstandes, der zwar zeigte, dafs die entstandene Säure in Aether löslich ist, aber zu wenig und zu sehr gefärbt war, als dafs er hätte zur Analyse verwendet werden können.

Ich schüttelte deshalb die bei der Behandlung mit Aether zurückgebliebenen Salze mit Alkohol und noch etwas Schwefelsäure, um die organische Säure frei zu machen, und filtrirte nach längerem Digeriren und Schütteln ab. Nach Verjagung des Alkohols fällte ich durch kohlensaures Baryum die Schwefelsäure aus und trennte vom Baryumsulfat durch Filtration das in Wasser leicht lösliche Baryumsalz der organischen Säure. Dasselbe zeigte sich, aus der eingedampften Lösung erhalten, undeutlich krystallinisch und konnte seiner Löslichkeit in kaltem Wasser wegen nicht rein erhalten werden. Durch Schwefelsäure zersetzt lieferte es die freie Säure.

Diese bildet harte kleine Krystalle, die in kaltem Wasser sehr leicht, in Alkohol und Aether schwer löslich sind. Es gelang mir nicht, sie ganz rein darzustellen. Dagegen bestimmte ich den Silbergehalt des durch Behandeln der Säure mit Silberoxyd erhaltenen Salzes.

Dasselbe zersetzt sich bei 100°, weshalb ich es zuerst unter der Luftpumpe und dann bei 65° 6 Stunden lang trocknete.

0,4588 Grm. gaben dann 0,3628 AgCl, entsprechend 59,50 pC. Ag.

Diese Zahl stimmt überein mit dem Silbergehalt des neutralen Salzes einer Säure, die von M. Simpson *) durch Zersetzung von Dicyanhydrin mit Kaliumhydrat erhalten wurde. Dieselbe hat die Formel $C_5H_6\begin{cases}CO.OH\\OH\\CO.OH\end{cases}$

Das Silbersalz enthält zwei Atome Silber, $C_5H_5\begin{cases}CO_2Ag\\OH\\CO_2Ag\end{cases}$, woraus sich :

59,61 pC. Silber berechnen
(59,50 pC. gefunden).

Von der Itaconsäure unterscheidet sich diese Säure (Oxybrenzweinsäure) durch ihre gröfsere Löslichkeit und durch den bläulich-weifsen Niederschlag, welchen Kupfersalze in maximo in der neutralisirten Lösung erzeugen. In ihren Reactionen kommt sie mit der von Simpson beschriebenen Oxypyroweinsäure überein. Ob sie damit identisch ist, weifs ich nicht, da ich den Schmelzpunkt der reinen Säure, den Simpson für seine Säure bei 133° fand, nicht bestimmen konnte.

Ich habe aus der Sulfomesaconsäure auf die letztere der oben beschriebenen zwei Methoden ebenfalls eine schwefelfreie Säure dargestellt und ihr Silbersalz auf den Silbergehalt analysirt. Sie wird durch Kupfersalze aus neutralisirter Lösung gefällt und ist viel leichter löslich als die Mesaconsäure.

Das lufttrockene Salz unter der Luftpumpe und dann fünf Stunden bei 60° getrocknet verlor von 0,2292 Grm. 0,0102, was gleich 4,45 pC. Wasser ist. 0,219 Grm. dieses trockenen Salzes gaben 0,176 AgCl, entsprechend 60,45 pC. Ag.

Ein Silbersalz von der Formel $(C_5H_6Ag_2O_5) + H_2O$ verlangt :

*) Diese Annalen CXXXIV, 74.

Ag	59,61 pC.	Gefunden	60,45 pC.
H_2O	4,74 pC.	»	4,45 pC.

Die aus der Citraconsäure entstandene Sulfosäure giebt eine im Aussehen und den Reactionen von der Simpson-schen sich nicht unterscheidende Oxypyroweinsäure, die ich durch Umkrystallisiren aus Aether fast rein erhielt.

Ich bin genöthigt, diese Untersuchung im Augenblick abzubrechen, hoffe aber später auf dieselbe zurückzukommen und genau feststellen zu können, wie diese Oxysäuren zu der Simpson'schen sich verhalten.

Verbindungen einiger Aldehyde mit Amiden;

von Dr. *Ludwig Medicus*,
Assistent am chemischen Laboratorium in Würzburg.

An die früher von Roth *) und Schuster **) beschriebenen Verbindungen des Benzoë- und Anisylaldehyds mit primären Monamiden schliefsen sich folgende Verbindungen an, welche ich im Laboratorium des Herrn Professor Strecker dargestellt und untersucht habe.

Einwirkung von Oenanthal auf Benzamid.

Das verwendete Oenanthal wurde durch Destillation des Ricinusöls erhalten, wobei es durchaus unnöthig ist, das Oel mit Sand zu mengen; die Destillation geht ganz ruhig vor sich, bis gegen Ende der Retorteninhalt zu steigen und sich aufzublähen beginnt, worauf man die Destillation unterbricht. Der Inhalt der Vorlage wird zur Abscheidung des Oenanthals

*) Diese Annalen CLIV, 72.

**) Daselbst CLIV, 80.

mit saurem schwefligsaurem Natron geschüttelt, und die so erhaltene Verbindung dieser beiden Körper, das saure schwefligsaure Natron-Oenanthal, durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt. Man befreit die Krystalle hierauf durch Schütteln mit Aether von Acrolein, das ihnen sehr hartnäckig anhaftet, und unterwirft dann die Verbindung, nach dem Verdunsten des Aethers, der Destillation mit einer concentrirten wässerigen Lösung von kohlensaurem Natron. Man erhält in der Vorlage zwei Schichten: die obere ist Oenanthal, die untere Wasser; sie werden durch einen Scheidetrichter getrennt.

Das Benzamid war aus Benzoylchlorid und Ammoniak nach der gewöhnlichen Methode dargestellt.

Es wurden nun in eine Retorte 2 Mol. Benzamid auf 1 Mol. Oenanthal gebracht und dieselben bei aufgerichtetem Retortenhalse über freiem Feuer erhitzt. Mit der Retorte war eine lange Glasröhre verbunden, die als Rückflufsapparat dienen sollte. Man hat nicht nöthig, stark zu erhitzen; sowie das Benzamid geschmolzen ist, beginnt die Einwirkung unter Wasseraustritt: biegt man die Rückflufsröhre am oberen Ende um und legt ein Reagensrohr vor, so kann man das Wasser leicht auffangen.

Man erhitzt so ungefähr 4 bis 5 Stunden, wo die Einwirkung ziemlich beendigt ist; doch erhält man nie die gesuchte Verbindung allein, sondern stets findet man etwas Benzamid und Oenanthal unverbunden wieder vor. Es scheint sich sogar die Menge der unverbundenen Körper bei längerem Erhitzen zu steigern, so dafs also wohl gleichzeitig theilweise eine Rückbildung vor sich geht.

Beim Erkalten erstarrt der Retoteninhalt ziemlich vollständig, wenn die Einwirkung nicht zu lange dauerte. Man löst nun in siedendem Alkohol und erhält gleich beim Erkalten die gesuchte Verbindung in weifsen flockigen Massen,

die durch öfteres Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol leicht rein erhalten werden können.

Sie ergab bei der Analyse die folgenden Resultate:

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei- und Kupferoxyd (unter Vorlegung von Kupferdrehspänen) ergaben 0,3856 Grm. Substanz 1,0573 Kohlensäure und 0,2864 Wasser.

Bei der Stickstoffbestimmung (mit Natronkalk) ergaben 0,4758 Grm. Substanz 0,5981 Platinsalmiak.

Das Resultat ist also:

	Berechnet	Gefunden
C_{21}	74,56	74,77
H_{26}	7,69	8,11
N_2	8,28	7,88
O_2	9,47	—

Man hat also folgende Umsetzungsgleichung:

$$C_7H_{14}O + 2\,C_7H_7NO = C_{21}H_{26}N_2O_2 + H_2O$$

Oenanthal Benzamid.

Als Constitutionsformel des erhaltenen Productes ergiebt sich also:

$$C_6H_{13}.CH\begin{matrix}NHCOC_6H_5\\NHCOC_6H_5\end{matrix},$$

da dem Oenanthal die Constitution $C_6H_{13}.COH$ und dem Benzamid die Constitution $C_6H_5.CO.NH_2$ zukommt.

Die Verbindung kann als *Oenanthylidendibenzodiamid* bezeichnet werden, also als ein secundäres Diamid, in dem vier der sechs vertretbaren Wasserstoffatome durch zwei einwerthige und einen zweiwerthigen Rest vertreten sind, durch zwei Benzoyl und ein Oenanthyliden.

Die Substanz war bei 100° getrocknet; sie enthielt kein Krystallwasser, schien sich jedoch bei dieser Temperatur schon in geringem Maſse zu verflüchtigen.

Das Oenanthylidendibenzodiamid ist in Wasser unlöslich, schwer löslich selbst in siedendem Aether, leicht löslich in siedendem Weingeist. Es scheidet sich beim Erkalten aus den Lösungen in weifsen flockig-krystallinischen Massen aus.

Es schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung bei 128°. Der Geruch nach Oenanthal haftete ihm hartnäckig an und war selbst durch öfteres Umkrystallisiren nicht vollständig zu entfernen.

Das Oenanthylidendibenzodiamid ist völlig neutral. Es löst sich nicht in Kalilauge und wird selbst von kochender Kalilauge nicht angegriffen; beim Kochen mit Salzsäure zerfällt es leicht durch Wasseraufnahme unter Rückbildung von Oenanthal und Benzamid. Von kalter Salzsäure wird es nicht gelöst.

Einwirkung von Oenanthal auf Nitrobenzamid.

Die Einwirkung des Oenanthals auf Nitrobenzamid verläuft der Einwirkung desselben auf Benzamid ganz analog; man erhält die entsprechende Nitroverbindung unter Austritt von Wasser nach der Gleichung:

$$C_7H_{14}O + 2\,C_7H_6N_2O_3 = C_{21}H_{24}N_4O_6 + H_2O$$

Oenanthal Nitrobenzamid.

Berücksichtigen wir wieder die Constitution des Oenanthals und des Nitrobenzamids, so erhalten wir für die neue Verbindung folgende Constitutionsformel:

$$C_6H_{13}.CH\begin{matrix}NH.CO.C_6H_4.NO_2\\ NH.CO.C_6H_4.NO_2\end{matrix}$$

Sie wäre hiernach als *Oenanthylidendimononitrobenzodiamid* zu bezeichnen.

Zu ihrer Darstellung wurden 2 Mol. Nitrobenzamid (durch Einwirkung von Nitrobenzoylchlorid auf wässeriges Ammoniak erhalten) mit 1 Mol. Oenanthal erhitzt, wie dies für das Oenanthylidendibenzodiamid näher beschrieben ist. Die Einwirkung geht genau so vor sich, und man erhält ebenfalls aus dem erstarrten Retorteninhalt, durch Auflösen in siedendem Alkohol, das Oenanthylidendimononitrobenzodiamid, das sich beim Erkalten der Lösung in feinen Nädel-

chen abscheidet. Durch öfteres Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol ist es leicht rein zu erhalten.

Die Krystalle enthielten kein Krystallwasser; doch schien sich auch diese Verbindung, wie die vorige, bei 100° schon in geringem Maſse zu verflüchtigen.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung, wie oben erwähnt vorgenommen, ergab für 0,3832 Grm. Substanz 0,8181 Kohlensäure und 0,2135 Wasser.

Wir haben also:

	Berechnet	Gefunden
C_{21}	58,88	58,23
H_{24}	5,61	6,19
N_4	13,08	—
O_6	22,43	—

Das Oenanthylidendimononitrobenzodiamid ist, wie das Oenanthylidendibenzodiamid, in Wasser unlöslich; es löst sich schwierig in siedendem Aether, leicht in siedendem Weingeist. Aus diesen Lösungen scheidet es sich beim Erkalten in weifsen feinen Nädelchen aus. Es schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt bei 170°; bei raschem Erhitzen zersetzt es sich. Es ist durch Umkrystallisiren leicht geruchlos zu erhalten.

Auch das Oenanthylidendimononitrobenzodiamid ist eine neutrale Verbindung. Es löst sich nicht in Kalilauge; beim Kochen mit concentrirter Kalilauge wird es nicht verändert. In kalter Salzsäure ist es unlöslich, wird jedoch beim Kochen mit Salzsäure sofort zersetzt, indem es unter Wasseraufnahme wieder in seine Componenten, in Oenanthal und Nitrobenzamid, zerfällt, welch letzteres dann eine weitere Zerlegung erleiden kann.

Das Oenanthylidendimononitrobenzodiamid wurde in absolutem Alkohol gelöst, der mit trockenem Ammoniakgas gesättigt war, und in diese Lösung Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Es trat unter Schwefelabscheidung Reduction

ein. Nachdem vom Schwefel abfiltrirt war, wurde die alkoholische Lösung mit Wasser versetzt und so daraus ein Körper gefällt, der ein Gemenge der Nitroverbindung und der gesuchten Amidoverbindung gewesen zu sein scheint, die sich nicht trennen liefsen, da sie sich in Beziehung auf Löslichkeit gleich verhalten. Diefs Gemenge wurde nochmals der Reduction unterworfen; auch hier konnte die Amidoverbindung noch nicht rein erhalten werden, doch war die Reduction weiter vorgeschritten.

Die Analyse ergab 66 pC. Kohlenstoff und 7,6 pC. Wasserstoff, während bei vollständiger Verwandlung von NO_2 in NH_2 das Product 68,5 pC. Kohlenstoff und 7,6 pC. Wasserstoff enthalten müfste.

Aus Mangel an Material mufste der Versuch leider hier abgebrochen werden, so dafs also das Reductionsproduct nicht in reinem Zustande vorlag.

Nachdem nun die Art der Einwirkung der Aldehyde auf die primären Monamide sowohl für die Aldehyde aus der Reihe der aromatischen Substanzen, als auch aus der Reihe der Fettkörper erwiesen war, blieb es noch von Interesse, die Art der Einwirkung der Aldehyde auf die Diamide, und zwar zunächst auf die primären, zu studiren.

Bis jetzt waren auch hier blofs die Angaben Schiff's *) bekannt, der bemerkt, dafs die Einwirkung nur dann stattfinde, wenn in den Amiden bereits Wasserstoff durch organische Radicale vertreten sei. Er hat auf diese Weise z. B. das Oenanthylidensulfocarbanilid, $C_6H_{13}.CH\begin{Bmatrix}N.C_6H_5\\N.C_6H_5\end{Bmatrix}CS$, dargestellt.

---

*) Diese Annalen CXLVIII, 330.

Es war nun a priori anzunehmen, dafs sich die primären Diamide den primären Monamiden analog verhalten würden (wie diefs auch durch die Untersuchung bewiesen wurde); doch war immerhin noch die Frage nicht beantwortet, ob sich 1 Mol. eines primären Diamids, $Y''\begin{Bmatrix}NH_2\\NH_2\end{Bmatrix}$, mit 1 Mol. Aldehyd unter Austritt von 1 Mol. Wasser vereinigen würde zu einer Verbindung $Y''\begin{Bmatrix}NH\\NH\end{Bmatrix}CH.X$, nach der allgemeinen Gleichung:

$$Y''\begin{Bmatrix}NH_2\\NH_2\end{Bmatrix} + X.COH - H_2O = Y''\begin{Bmatrix}NH\\NH\end{Bmatrix}CH.X.$$

Andererseits war auch (der höheren Condensationsproducte nach Art der Schiff'schen condensirten Harnstoffe gar nicht zu gedenken) die Möglichkeit gegeben, dafs 2 Mol. $Y''\begin{Bmatrix}NH_2\\NH_2\end{Bmatrix}$ sich mit 1 Mol. X.COH unter Austritt von 1 Mol. Wasser zu einem Körper $\begin{matrix}Y''\begin{Bmatrix}NH_2\\NH\end{Bmatrix}\\Y''\begin{Bmatrix}NH\\NH_2\end{Bmatrix}\end{matrix}CH.X$ verbinden würden, nach der Gleichung:

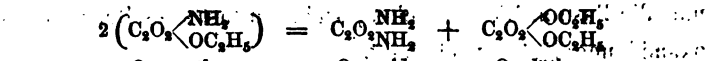
$$2\left(Y''\begin{Bmatrix}NH_2\\NH_2\end{Bmatrix}\right) + X.COH - H_2O = \begin{matrix}Y''\begin{Bmatrix}NH_2\\NH\end{Bmatrix}\\Y''\begin{Bmatrix}NH\\NH_2\end{Bmatrix}\end{matrix}CH.X$$

Aehnliche Körper sind z. B. der Aethylenharnstoff, $CO\begin{Bmatrix}NH_2\\NH\end{Bmatrix}C_2H_4$, $CO\begin{Bmatrix}NH\\NH_2\end{Bmatrix}$, und der Toluylenharnstoff, $CO\begin{Bmatrix}NH_2\\NH\end{Bmatrix}C_7H_6$, $CO\begin{Bmatrix}NH\\NH_2\end{Bmatrix}$.

Einwirkung von Bittermandelöl auf Oxamid und Oxamethan.

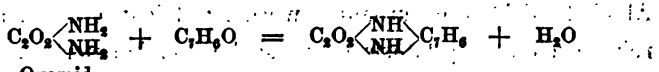
Bittermandelöl wirkt auf Oxamid nicht ein; wenigstens konnte selbst bei mehrstündigem Erhitzen keine Reaction bemerkt werden. Jedoch gelingt es, ein aldehydisches Substitutionsproduct des Oxamids zu erhalten, sobald man Bittermandelöl auf Oxamethan wirken läfst.

Das Oxamethan zersetzt sich hierbei in Oxaläther und Oxamid, und dieses wird dann in statu nascendi leicht vom Bittermandelöl angegriffen. Wir haben hier also folgende zwei Phasen der Reaction:



Oxamethan Oxamid Oxaläther

und



Oxamid.

Es bildet sich also hierbei unter Abscheidung von 1 Mol. Wasser aus 1 Mol. Oxamid und 1 Mol. Bittermandelöl 1 Mol. eines substituirten Oxamids, des *Benzylidenoxamids*; oder allgemein aus 1 Mol. eines Aldehyds und 1 Mol. eines primären Diamids unter Austritt von 1 Mol. Wasser 1 Mol. eines secundären Diamids, in dem zwei Wasserstoffatome durch einen zweiatomigen Säurerest und zwei weitere durch einen zweiatomigen Aldehydrest vertreten sind.

Zur Darstellung des Benzylidenoxamids bringt man in eine Retorte mit aufgerichtetem Halse zu 2 Mol. Oxamethan 1 Mol. Bittermandelöl. Man fügt an den Hals noch eine gebogene Röhre an, um das übergehende Wasser u. s. w. auffangen zu können. Man erhitzt nun, zweckmäfsig im Paraffinbade, 4 bis 5 Stunden lang auf 150°, wobei ziemlich viel Flüssigkeit übergeht und viel Kohlensäure entweicht. Nach dem Erkalten hat man in der Retorte eine halbfeste Masse, die Oxamid, Oxamethan, Benzylidenoxamid, Bittermandelöl, Oxaläther und eine Base enthält.

Die Vorlage enthält aufser Wasser, Spuren von Oxaläther und Bittermandelöl noch eine leichte, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit.

Der Retorteninhalt wird am Besten zuerst mit Aether von der Hauptmenge des Bittermandelöls befreit und der

Rückstand sodann mit siedendem Alkohol ausgezogen, wobei fast alles Oxamid ungelöst zurückbleibt. Die Lösung wird auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand mit Aetherweingeist behandelt, wobei Bittermandelöl, Oxamethan und die Base in Lösung gehen, während fast alles Benzylidenoxamid ungelöst zurückbleibt.

Das Benzylidenoxamid konnte durch Umkrystallisiren aus Alkohol nicht rein erhalten werden; leicht erhält man es rein durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, aus dem es sich beim Erkalten allmälig abscheidet.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Resultate.

Bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung mit chromsaurem Blei gaben 0,3582 Grm. Substanz 0,8074 Kohlensäure und 0,1452 Wasser.

Ferner gaben 0,3273 Grm. Substanz 0,7300 Kohlensäure und 0,1377 Wasser.

Bei der Stickstoffbestimmung lieferten 0,2353 Grm. Substanz 0,3889 Platinsalmiak.

Diese Resultate entsprechen der Formel $C_9H_8N_2O_2$.

	Berechnet	Gefunden	
C_9	61,36	61,47	61,47
H_8	4,54	4,50	4,67
N_2	15,91	15,89	—
O_2	18,19	—	—
	100,00.		

Bei der vorhergegangenen Wasserbestimmung verloren 2,4471 Grm. der lufttrockenen Krystalle 0,1296 Wasser, entsprechend 5,29 pC.

Für die Formel $C_9H_8N_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O$ berechnen sich 4,86 pC. Wasser.

Das *Benzylidenoxamid* ist in siedendem Wasser und Alkohol reichlich löslich. Aus Wasser krystallisirt es in spröden glänzenden Blättchen, die $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthalten und zuweilen lang und federartig verzweigt sind.

Aus Alkohol scheidet es sich in seideglänzenden, oft büschelartig gruppirten Nädelchen aus. In Aether ist es nur schwer löslich und krystallisirt daraus ebenfalls in Nädelchen.

In ihrem Verhalten gegen Kalilauge und Salzsäure unterscheidet sich diese Verbindung wesentlich von den beiden früher beschriebenen, was wohl auf der stark sauren Natur der Oxalsäure beruht. Durch kochende Kalilauge wird sie leicht zersetzt, indem sich durch Wasseraufnahme Bittermandelöl und oxalsaures Ammoniak bildet, welch' letzteres wieder durch die Kalilauge zersetzt wird.

Durch Salzsäure wird das Benzylidenoxamid selbst beim Kochen weit langsamer unter Regeneration von Bittermandelöl angegriffen.

Das Benzylidenoxamid beginnt beim Erhitzen über 200° sich allmälig zu zersetzen, und schmilzt erst in höherer Temperatur unter gänzlicher Zersetzung.

Die Untersuchung hat also ergeben, dafs sich auch die nicht substituirten primären Diamide den primären Monamiden ganz analog verhalten, sowie dafs sich hierbei 1 Mol. Diamid mit 1 Mol. Aldehyd unter Austritt von 1 Mol. Wasser verbindet.

Wir haben also als allgemeine Umsetzungsgleichungen für Aldehyde und primäre Amide

$$X.COH + 2(Y.NH_2) - H_2O = X.CH\begin{cases}NH.Y\\NH.Y\end{cases}$$

und

$$X.COH + \overset{''}{Y}\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} - H_2O + X.CH\begin{cases}NH\\NH\end{cases}\overset{''}{Y}.$$

Für die primären Triamide würde demnach die Umsetzungsgleichung wohl lauten:

$$2(X.COH) + \overset{'''}{Y}\begin{cases}NH_2\\NH_2\\NH_2\end{cases} - 2H_2O = \begin{matrix}X.CH\\X.CH\end{matrix}\begin{cases}NH\diagdown\\N\ -\overset{'''}{Y}.\\NH\diagup\end{cases}$$

Es ist sonach eine ganz allgemeine Eigenschaft der Aldehyde, dafs sie sich mit Amiden unter Wasseraustritt zu wohlcharacterisirten neutralen Verbindungen vereinigen.

Ueber die Gröfse der Atome;

von *W. Thomson* *).

Der Begriff eines Atomes ist so beständig verknüpft worden mit unglaublichen Voraussetzungen unbegrenzter Widerstandsfähigkeit, absoluter Starrheit, mystischer Wirkungen auf Entfernungen und von Untheilbarkeit, dafs den Chemikern und manchen anderen Naturforschern der neueren Zeit die Geduld ausgegangen ist und sie ihn den Gebieten der Metaphysik überlassen haben, ein Atom selbst als etwas bezeichnend, „das kleiner sei als irgend etwas, was man sich vorstellen könne.“ Aber wenn die Atome über alle Vorstellung klein sind, warum sind nicht alle chemischen Wirkungen unendlich rasch vor sich gehend? Die Chemie vermag nicht sich mit dieser Frage und mit manchen anderen von der allergröfsten Wichtigkeit zu beschäftigen, wenn sie in Folge der Schwierigkeiten der fundamentalen Voraussetzungen daran verhindert wird, das Atom zu betrachten als einen realen Theil der Materie, welcher einen begrenzten Raum einnimmt und einen nicht unmefsbar kleinen Bestandtheil eines jeden den Sinnen wahrnehmbaren Körpers ausmacht.

Es sind mehr als dreifsig Jahre her, dafs die Naturforscher durch eine kühne Behauptung Cauchy's befremdet

*) Aus d. Nature, No. 22, 31. March 1870 in Silliman's Amer. Journ. of Science and Arts [2] L, 38.

wurden, nach welcher die bekannten prismatischen Farben beweisen, die „Sphäre der merkbaren Molecularwirkung“ in durchsichtigen flüssigen und starren Körpern sei vergleichbar mit der Wellenlänge des Lichtes. Die inzwischen verflossenen dreifsig Jahre haben diese Behauptung nur bestätigt. Sie haben eine grofse Zahl urtheilsfähiger Richter hervorgebracht, und nur Unfähigkeit, in Fragen der Dynamik zu urtheilen, kann noch einen Zweifel daran lassen, dafs Cauchy's Schlufsfolgerung im Wesentlichen richtig ist. Aber die „Sphäre der Molecularwirkung“ ist dem nicht mathematisch ausgebildeten Geiste kein ganz klarer Begriff; und der Begriff, welchen ein mathematisch ausgebildeter Geist damit verbindet, ist meiner Ansicht nach durchaus irrig; denn ich habe keinerlei Glauben an Attractionen und Repulsionen, welche auf eine Entfernung zwischen Kräftemittelpunkten nach verschiedenen Gesetzen wirken sollen. Was Cauchy's Mathematik in Wirklichkeit beweist, ist diefs: dafs in den homogen erscheinenden Körpern, wie z. B. Glas oder Wasser, aneinanderstofsende Theile nicht gleichartige sind, wenn ihre Dimensionen mäfsig kleine Bruchtheile der Wellenlänge sind. So sind in dem Wasser aneinanderstofsende Würfel, jeder von Ein Tausendtheil Centimeter Breite, merklich gleichartig. Aber aneinanderstofsende Würfel von je Ein Zehnmilliontheil Centimeter müssen sehr merklich verschieden sein. Wenn in einer soliden Masse aus Mauerwerk von zwei aneinanderliegenden Strecken, deren jede 20000 Centimeter lang ist, die eine 999 Mauersteine und zwei halbe Mauersteine, die andere 1000 Mauersteine enthält, so werden sich so zwei aneinanderstofsende Würfel von 20000 Centimeter Breite als merklich gleichartig betrachten lassen. Aber von zwei aneinanderliegenden Strecken von 40 Centimeter Länge könnte die eine Einen ganzen Mauerstein und zwei halbe, die andere zwei ganze Mauersteine enthalten, und aneinanderstofsende

Würfel von 40 Centimeter Breite würden sehr merklich ungleichartig sein. Kurz: die dynamische Optik läfst keine Ungewifsheit bezüglich der Nothwendigkeit des Zugeständnisses, dafs der Durchmesser eines Moleculs, oder der Abstand zwischen dem Mittelpunkt eines Moleculs und dem Mittelpunkt eines anstofsenden Moleculs in Glas, Wasser oder irgend einem anderen unserer durchsichtigen flüssigen oder festen Körper, gröfser ist als ein Zehntausendtheil der Wellenlänge oder ein Zweihundertmilliontheil eines Centimeters.

Durch Versuche über die Contact-Electricität von Metallen, welche ich vor acht bis zehn Jahren angestellt und in einem, in den Proceedings of the Literary and Philosophical Society of Manchester veröffentlichten Schreiben an Dr. Joule beschrieben habe, fand ich, dafs Platten von Zink und Kupfer, welche durch einen feinen Draht mit einander verbunden sind, sich gegenseitig so anziehen, wie es gleichgestaltete Stücke Eines Metalles thun würden, die mit den beiden Platten eines galvanischen Elementes verbunden sind, welches etwa drei Viertheile der electromotorischen Kraft eines Daniellschen Elementes hat.

Messungen, die in den Proceedings of the Royal Society für 1860 veröffentlicht sind, zeigten, dafs die Anziehung zwischen parallelen Platten Eines Metalles, die in einer, im Verhältnisse zu ihren Durchmessern kleinen Distanz und mit einem solchen Element in Verbindung erhalten werden, entsprechen würde einer Anziehung in dem Betrage des Gewichtes von zwei Zehntausendmillionentheilen eines Grammes für eine Fläche der sich gegenüber befindlichen Oberflächen, welche dem Quadrate des Abstandes zwischen denselben gleich ist. Denken wir uns eine Platte von Zink und eine Platte von Kupfer, jede von einem Quadratcentimeter Fläche und einem Hunderttausendtheil Centimeter Dicke, mit je einer Ecke mit einer Metallkugel von einem Hunderttausendtheil

Centimeter Durchmesser in Berührung gebracht. Denken wir uns die, in solcher Weise in metallischer Verbindung unter einander erhaltenen Platten erst weit von einander abstehend, ausgenommen an den die kleine Kugel berührenden Ecken, und dann allmälig gedreht, bis sie einander parallel und in einem Abstande von einem Hunderttausendtheil Centimeter sich gegenüber stehen. In dieser Stellung werden sie sich gegenseitig mit einer Kraft anziehen, welche im Ganzen dem Gewichte von zwei Grammen gleichkommt. Durch abstracte dynamische Betrachtungen und die Theorie der Energie läfst sich leicht der Beweis dafür führen, dafs die durch die veränderliche Attractionskraft während der Bewegung, durch welche wir uns diese Stellung als erreicht gedacht haben, gethanene Arbeit gleich ist der von einer constanten Kraft von 2 Grammen Gewicht bei der Wirkung durch einen Raum von einem Hunderttausendtheil Centimeter; d. h. zwei Hunderttausendtheilen eines Centimeter-Gramms. Denken wir uns weiter eine zweite Zinkplatte durch ein ähnliches Verfahren an die andere Seite der Kupferplatte gebracht, eine zweite Kupferplatte an die abstehende Seite dieser zweiten Zinkplatte, und so fort, bis eine Säule gebildet ist, bestehend aus 50001 Zinkplatten und 50000 Kupferplatten, welche durch 100000 Zwischenräume getrennt sind, und so dafs jede Platte und jeder Zwischenraum Ein Hunderttausendtheil eines Centimeters dick ist. Die ganze Arbeit, welche durch electrische Anziehung bei der Bildung dieser Säule gethan wird, beträgt zwei Centimeter-Gramm.

Die ganze Masse Metall ist acht Gramm. Also ist der Betrag der Arbeit ein Viertheil eines Centimeter-Gramms für je ein Grm. Metall. Nun sind 4030 Centimeter-Gramme Arbeit, gemäfs Joule's dynamischem Aequivalent der Wärme, der dafür erforderte Betrag dafs 1 Gramm Zink oder Kupfer um 1^0 C. erwärmt werde. Also könnte die durch die electrische

Anziehung gethanene Arbeit die Substanz nur um $\frac{1}{16120}$ eines Grades erwärmen. Aber nun wollen wir uns die Dicke jedes Metallstückes und jedes Zwischenraumes ein Hundertmilliontheil eines Centimeters anstatt eines Hunderttausendtheiles betragend denken. Die Arbeit würde einmillionfach vergröfsert werden, wenn nicht ein Hundertmilliontheil eines Centimeters der Kleinheit eines Molecules nahe kommt. Die äquivalente Wärmemenge würde also hinreichen, die Temperatur des Materials um 62° zu erhöhen. Dieſs ist kaum, wenn überhaupt, zulässig nach dem, was wir über die Verbindungswärme von Zink und Kupfer wissen oder vielmehr nicht wissen. Aber denken wir uns, dafs die Metallplatten und die Zwischenräume noch viermal dünner wären, d.h. ein Vierhundertmilliontheil eines Centimeters dick. Die Arbeit und die ihr äquivalente Wärme würde auf das Sechszehnfache vergröfsert. Sie wäre also 990 mal so grofs, als zur Erwärmung der Masse um 1° C. erfordert wird, was viel mehr ist, als möglicher Weise durch das Eingehen von Zink und Kupfer in moleculare Verbindung hervorgebracht werden kann. Wäre in Wirklichkeit die Verbindungswärme annähernd etwa so grofs, so müfste ein Gemenge von Zink- und Kupferpulver, wenn an irgend einer Stelle zum Schmelzen erhitzt, durch die ganze Masse hindurch in Flufs gerathen, da mehr Wärme frei würde, als für das vollständige Schmelzen jedes der beiden Metalle nöthig ist; ebenso, wie eine grofse Menge Schiefspulver, wenn an einer Stelle entzündet, durch die ganze Masse hindurch ohne weitere Anwendung von Wärme verbrennt. Denkt man sich also Platten von Zink und von Kupfer von einem Dreihundertmilliontheil Centimeter Dicke abwechselnd nahe an einander gebracht, so würde Dieses einer chemischen Verbindung sehr nahe kommen, wenn man wirklich aus jedem der Metalle so dünne Platten machen könnte, ohne die Atome zu spalten.

Die Theorie der Capillar-Attraction zeigt, dafs, wenn eine Blase — eine Seifenblase z. B. — gröfser und gröfser aufgeblasen wird, Arbeit verrichtet wird durch das Ausdehnen eines Häutchens, welches der Ausdehnung so widersteht, wie eine elastische Membran mit einer constanten contractilen Kraft. Diese contractile Kraft ist in Rechnung zu nehmen als eine gewisse Anzahl von Krafteinheiten für die Einheit der Breite. Beobachtungen über das Aufsteigen von Wasser in Capillarröhren zeigen, dafs die contractile Kraft eines dünnen Wasserhäutchens etwa 16 Milligramme Gewicht auf 1 Millimeter Breite ist. Also ist die Arbeit, welche bei der Ausdehnung eines Wasserhäutchens auf irgend einen Grad von Dünnheit verrichtet wird, in Millimeter-Milligrammen gerechnet, gleich dem Sechszehnfachen von der Anzahl Quadratmillimeter, um welche die Fläche vergröfsert wird, vorausgesetzt, dafs das Häutchen nicht dabei so dünn wird, dafs irgend eine merkliche Verminderung seiner contractilen Kraft statt hat. In einem Aufsatze: „Ueber den thermischen Effect bei der Ausdehnung eines Flüssigkeitshäutchens", welcher in den Proceedings of the Royal Society für April 1858 veröffentlicht ist, habe ich aus dem zweiten Gesetze der mechanischen Theorie der Wärme den Beweis dafür abgeleitet, dafs ungefähr halb so viel mehr Energie, in der Form von Wärme, dem Häutchen gegeben werden mufs, um für es Temperaturerniedrigung während der Ausdehnung zu verhüten. Also wird die innere Energie einer Wassermasse, welche in der Form eines Häutchens bei constanter Temperatur erhalten wird, um vierundzwanzig Milligramm-Millimeter gröfser für jedes Quadratmillimeter, um welches seine Fläche gröfser wird.

Denken wir uns nun, es sei ein Häutchen gegeben von einem Millimeter Dicke, und die Fläche desselben werde auf das Zehntausendundeinfache vergröfsert: die für je ein

Quadratmillimeter des ursprünglichen Häutchens, d. i. für je ein Milligramm der Masse, gethanene Arbeit würde 240000 Millimeter-Milligramme sein. Die hierfür äquivalente Wärme entspricht mehr als $^1/_2{}^0$ C. Erhöhung der Temperatur der Substanz. Die Dicke, auf welche das Häutchen bei der soeben gemachten Voraussetzung gebracht wird, ist sehr nahe ein Zehntausendtheil eines Millimeters. Die gewöhnlichste Beobachtung einer Seifenblase (welche bezüglich der contractilen Kraft ohne Zweifel nur sehr wenig von reinem Wasser verschieden ist) zeigt, dafs in Folge der Verringerung der Dicke auf ein Zehntausendtheil eines Millimeters keine merkbare Verminderung der contractilen Kraft statt hat; insofern, als die Dicke, welche das erste Maximum von Helligkeit um den schwarzen Fleck herum, da wo die Blase am Dünnesten ist, giebt, nur etwa ein Achttausendtheil eines Millimeters ist.

Der sehr mäfsige Betrag an Arbeit, zu welchem die vorhergehenden Schätzungen führten, ist mit dieser Deduction ganz in Uebereinstimmung. Aber denken wir uns nun, das Häutchen werde noch weiter ausgedehnt, bis seine Dicke auf ein Zwanzigmilliontheil eines Millimeters verringert sei. Die hierbei verrichtete Arbeit beträgt das Zweitausendfache von der so eben berechneten. Die äquivalente Wärme ist das 1130fache von der Wärmemenge, welche dafür erfordert wird, dafs die Temperatur der Flüssigkeit um 1° C. erhöht werde. Diefs ist weit mehr, als wir als einen möglichen Betrag von Arbeit, die bei der Ausdehnung eines Flüssigkeitshäutchens gethan werde, einräumen können. Ein kleinerer Betrag von Arbeit, welcher auf die Flüssigkeit aufgewendet wird, würde diese unter gewöhnlichem atmosphärischem Druck in Dampf verwandeln. Die Schlufsfolgerung ist unvermeidlich, dafs ein Wasserhäutchen beträchtlich an contractiler Kraft einbüfst, bevor seine Dicke auf ein Zwanzigmilliontheil eines Millimeters verringert ist. Es ist kaum möglich, nach irgend

einer denkbaren Moleculartheorie, dafs irgend eine beträchtliche Abnahme der contractilen Kraft statthaben könne, so lange mehrere Molecule in der Richtung der Dicke vorhanden sind. Es ist also wahrscheinlich, dafs in einer Dicke von einem Zwanzigmilliontheil Millimeter bei Wasser nicht mehr mehrere Molecule vorhanden sind.

Die mechanische Theorie der Gase, die vor hundert Jahren durch Daniel Bernoulli angedeutet wurde, ist in den letzten fünf und zwanzig Jahren durch Herapath, Joule, Clausius und Maxwell zu so grofser Vollkommenheit ausgearbeitet worden, dafs wir jetzt in ihr genügende Erklärungen für alle nicht-chemischen Eigenschaften der Gase finden. Wie schwierig es auch sein mag, sich irgend eine Vorstellung darüber zu machen, was für eine Art Ding das Molecul sei, so können wir es doch als eine festgestellte wissenschaftliche Wahrheit betrachten, dafs ein Gas aus Moleculen besteht, die sich bewegen und von ihren geradelinigen, mit constanten Geschwindigkeiten durchlaufenen Bahnen abgelenkt werden durch Zusammenstöfse oder gegenseitige Einwirkungen, welche so selten sind, dafs die mittlere Länge der nahe geradelinigen Theile der Bahn eines jeden Molecules vielmal gröfser ist, als der durchschnittliche Abstand der Mittelpunkte je zweier nächstliegender Molecule zu irgend einer Zeit. Wenn wir für einen Augenblick annehmen, die Molecule seien harte elastische Kugeln, alle von derselben Gröfse, und auf einander nur durch wirkliche Berührung Einfluſs ausübend, so haben wir für jedes Molecul einfach eine Zickzack-Bahn, zusammengesetzt aus geradelinigen Theilen mit plötzlichen Wechseln der Richtung. Auf diese Voraussetzung hin beweist Clausius durch eine einfache Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung, dafs die durchschnittliche Länge der freien Bahn eines Partikels zwischen einem Zusammenstofs und dem folgenden zu dem Durchmesser jeder Kugel

in demselben Verhältnisse steht, wie der ganze Raum, in welchem sich die Kugeln bewegen, zu dem Achtfachen von der Summe der Volume der Kugeln. Es folgt hieraus, dafs die Zahl der Kugeln in der Volumeinheit gleich ist dem Quadrate dieses Verhältnisses getheilt durch das Volum einer Kugel, deren Halbmesser gleich ist dieser durchschnittlichen Länge der freien Bahn. Aber wir können nicht glauben, dafs die einzelnen Molecule der Gase im Allgemeinen oder auch nur in irgend einem Gas harte elastische Kugeln seien. Je zwei der sich bewegenden Partikeln oder Molecule müssen irgendwie auf einander einwirken, so dafs sie, wenn sie sehr nahe an einander vorbeigehen, beträchtliche Ablenkungen von der Bahn und Abänderung der Geschwindigkeit für jedes hervorbringen werden. Diese gegenseitige Einwirkung (welche als Kraft bezeichnet wird) ist verschieden in verschiedenen Abständen, und mufs mit dem Abstand in solcher Weise sich ändern, dafs einem bestimmten Gesetze entsprochen wird. Wären die Partikel harte elastische Körper, welche auf einander nur durch Berührung wirken, so würde das Gesetz der Kraft sein: keine Kraft, wenn der Abstand von Mitte zu Mitte gröfser ist als die Summe der Halbmesser, und unendlich grofse Abstofsung für jeden Abstand, welcher kleiner ist als Summe der Halbmesser. Diese Hypothese, mit der schroffen Abgrenzung zwischen keiner Kraft und unendlich grofser Kraft, scheint eine Milderung zu benöthigen. Ohne für jetzt auf die Theorie der Wirbel-Atome einzugehen, darf ich wenigstens sagen, dafs weiche elastische feste Körperchen, welche nicht nothwendig kugelförmig sein müssen, mehr versprechen, als absolut harte elastische Kugeln. Und glücklicherweise sind wir nicht lediglich unserer Laune in Beziehung darauf überlassen, was wir hinsichtlich des Gesetzes der Kraft als wahrscheinlich zu betrachten haben. Wären die Partikel harte elastische Kugeln, so würde die durch-

schnittliche Zeit zwischen zwei auf einander folgenden Zusammenstöfsen der durchschnittlichen Geschwindigkeit der Partikel umgekehrt proportional sein. Aber Maxwell's Versuche über die Aenderung der inneren Reibung der Gase mit der Aenderung der Temperatur beweisen, dafs die mittlere Zeit zwischen einem Zusammenstofs und dem folgenden unabhängig ist von der Geschwindigkeit, wenn wir als Zusammenstöfse nur diejenigen wechselseitigen Einwirkungen bezeichnen, welche mehr als einen bestimmten Grad von Ablenkung von der Bewegungsrichtung hervorbringen. Diesem Gesetze könnte durch welche elastische Partikel (kugelförmige oder nicht kugelförmige) genügt werden; aber, wie wir gesehen haben, nicht durch harte elastische Kugeln. Solche Einzelnheiten gehen jedoch über das, was uns hier in Betracht kommt, hinaus. Auf was es uns jetzt ankommt, ist, rohe Annäherungen an absolute Werthe, in Beziehung auf Zeit oder Raum oder Masse, zu erhalten, nicht Resultate, die sich auf feine Unterschiede beziehen. Durch Joule's, Maxwell's und Clausius' Untersuchungen wissen wir, dafs die durchschnittliche Geschwindigkeit der Molecule von Sauerstoff oder Stickstoff oder atmosphärischer Luft, bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Druck der Atmosphäre, etwa 50000 Centimeter in der Secunde ist, und die durchschnittliche Zeit zwischen zwei Zusammenstöfsen ein Fünftausendmillionstheil einer Secunde. Hiernach ist die durchschnittliche Länge der Bahn jedes Molecüls zwischen zwei Zusammenstöfsen etwa $\frac{1}{100000}$ Centimeter. Nun mufs, nachdem wir die Vorstellung von harten Kugeln aufgegeben haben, nach welcher die Dimensionen eines Molecüls und die Unterscheidung zwischen Zusammenstofs und Nicht-Zusammenstofs vollkommen scharf sind, etwas von anscheinender Umschreibung an die Stelle dieser einfachen Ausdrücke treten.

Zuerst ist zu bemerken, dafs zwei Partikel bei dem Zusammenstofs eine gegenseitige Abstofsung ausüben müssen, in Folge deren der Abstand zwischen ihren Mittelpunkten, nachdem er bis zu einem Minimum verringert war, wieder beginnt in dem Mafse, als die Molecule auseinander gehen, zu wachsen. Dieses Minimum des Abstandes würde gleich der Summe der Halbmesser sein, wenn die Molecule unendlich harte elastische Kugeln wären; aber in Wirklichkeit haben wir es als sehr verschieden grofs bei verschiedenen Zusammenstöfsen vorauszusetzen. Betrachten wir nur den Fall gleichartiger Molecule, so könnten wir also den Halbmesser eines Molecules dahin definiren, dafs wir darunter die Hälfte des durchschnittlichen kürzesten Abstandes verstehen, welcher in einer sehr grofsen Zahl von Zusammenstöfsen erreicht wird. Die Definition, welche ich für die hier anzustellende Betrachtung annehme, ist nicht genau diefs, sondern so gewählt, dafs die Darlegung, welche ich über eine Combination der Resultate von Clausius und von Maxwell zu geben habe, möglichst vereinfacht wird. Nachdem ich den Halbmesser eines Gasmoleculs definirt habe, nenne ich das Doppelte des Halbmessers den Durchmesser; und das Volum einer Kugel von demselben Halbmesser oder Durchmesser nenne ich das Volum des Moleculs.

Die Versuche von Cagniard de la Tour, Faraday, Regnault und Andrews über die Verdichtung der Gase gestatten uns nicht zu glauben, dafs irgend eines der gewöhnlichen Gase vierzigtausendmal dichter gemacht werden könne, als es unter gewöhnlichem atmosphärischem Druck und bei gewöhnlicher Temperatur ist, ohne dafs das ganze Volum auf etwas Kleineres gebracht würde, als die Summe der Volume der Gasmolecule, nach der jetzt gegebenen Definition, ist. Hiernach kann, nach dem vorhin in Erinnerung gebrachten grofsen Lehrsatze Clausius', die durchschnitt-

liche Länge der Bahn zwischen einem Zusammenstofs und einem folgenden nicht mehr als das Fünftausendfache von dem Durchmesser des Gasmoleculs sein, und die Zahl der Molecule in der Volumeinheit kann nicht gröfser sein, als 25000000 dividirt durch das Volum einer Kugel, deren Halbmesser diese durchschnittliche Länge der Bahn ist. Nehmen wir nun die vorhergehende Schätzung, $\frac{1}{100000}$ Centimeter, für die durchschnittliche Länge der Bahn zwischen je zwei Zusammenstöfsen, so kommen wir zu der Schlufsfolgerung, dafs der Durchmesser des Gasmoleculs nicht kleiner sein kann als $\frac{1}{500000000}$ Centimeter, und die Anzahl von Molecülen in einem Cubikcentimeter des Gases (bei gewöhnlicher Dichtigkeit) nicht gröfser als 6×10^{21} (d. i. das Sechstausendmillionfache von dem Millionfachen einer Million).

Die Dichtigkeiten der bekannten flüssigen und festen Körper sind fünfhundert- bis sechszehntausendmal so grofs, als die Dichtigkeit der atmosphärischen Luft unter gewöhnlichem Druck und bei gewöhnlicher Temperatur, und die Anzahl der Molecule in einem Cubikcentimeter mag also zwischen 3×10^{24} und 10^{26} sein (d. i. zwischen dem Dreimillionfachmillionfachen von dem Millionfachen einer Million und dem Hundertmillionfachmillionfachen von dem Millionfachen einer Million). Hieraus läfst sich (wenn wir für einen Augenblick eine cubische Anordnung der Molecule annehmen) der Abstand zwischen einem Mittelpunkt und dem nächsten Mittelpunkt in festen und flüssigen Körpern als zwischen $\frac{1}{140000000}$ und $\frac{1}{460000000}$ Centimeter betragend schätzen.

Die vier Richtungen, in welchen die angegebenen Betrachtungen angestellt wurden, führen alle im Wesentlichen

zu demselben Resultate, bezüglich der Dimensionen der molecularen Structur. Gemeinsam ergeben sie, in einer Weise welcher wir nur einen sehr hohen Grad von Wahrscheinlichkeit zusprechen können, die Schlufsfolgerung, dafs in jedem gewöhnlichen flüssigen, durchsichtigen festen oder scheinbar undurchsichtigen festen Körper der mittlere Abstand zwischen den Mittelpunkten aneinanderliegender Molecule kleiner ist als ein Hundertmilliontheil und gröfser ist als ein Zweitausendmilliontheil eines Centimeters.

Um sich eine Vorstellung zu bilden von dem Grade der Grobkörnigkeit, welcher durch diese Schlufsfolgerung angezeigt wird, denke man sich einen Regentropfen, oder eine erbsengrofse Glaskugel, vergröfsert bis zu der Gröfse der Erde, so dafs jedes darin enthaltene Molecul in demselben Verhältnisse vergröfsert werde. Die so vergröfsert sich zeigende Structur würde grobkörniger sein als die eines Haufens von feinem Schrot, aber wahrscheinlich weniger grobkörnig als die eines Haufens von Cricket-Bällen.

Ueber Essigpiperidinverbindungen;

von *K. Kraut.*

Eine wässerige Lösung von Piperidin bildet mit Monochloressigsäure sehr bald salzsaures Piperidin und einen zweiten Körper, welchen ich als *Essigpiperidiniumoxydhydrat* bezeichne. Man stellt denselben dar, indem man ein Gemisch von mindestens zwei Atomen wässerigem Piperidin und einem Atom Monochloressigsäure einige Tage stehen läfst, das überschüssige Piperidin abdestillirt und den Rückstand mit Silberoxyd schüttelt. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung ist

silberhaltig; sie wird mit Schwefelwasserstoff vom Silber befreit, gekocht, so lange noch (aus dem salzsauren Salze freigewordenes) Piperidin übergeht, und zur Krystallisation verdunstet. Zur Reinigung genügt ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus Weingeist.

Das Essigpiperidiniumoxydhydrat krystallisirt in luftbeständigen glasglänzenden farblosen Säulen. Dieselben sind nach Gurlt's Bestimmungen rhombisch und zwar hemiëdrisch. Combination von $\frac{P}{2}$, ∞P, $\infty \breve{P} \infty$, Säule und Pinakoïd von mäfsiger Ausdehnung; das Tetraëder ist durch Wachsthum der linken oberen vorderen Octaëderfläche und der dieser entsprechenden gebildet. Gefunden wurde (mittelst des Anlegegoniometers, da die Krystalle nicht hinreichend spiegeln, im Mittel von je zwanzig Ablesungen) die Neigung zweier Tetraëderflächen an der von der Hauptaxe geschnittenen Kante = 97° 10′; Neigung des Prisma's zum Pinakoïd = 131° 31′. Bezeichnet man die Hauptaxe mit a, die Nebenaxen mit b und c, so ist a : b : c = 0,5847 : 1 : 0,8852. Im Octaëder würde sein: der Winkel an der Basis = 82° 50′, der Winkel an der brachydiagonalen Polkante = 127° 59′, an der makrodiagonalen Polkante = 120° 37′. — Das Essigpiperidiniumoxydhydrat reagirt völlig neutral und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unverändert; bei raschem Erhitzen tritt alkalisch reagirender Dampf auf.

	Neben Vitriolöl		Krystallisirt	Sublimirt
7 C	84	52,17	52,10	52,33
N	14	8,69	8,66	—
15 H	15	9,32	9,47	9,71
3 O	48	28,82	—	—
$C^7NH^{15}O^3$	161	100,00.		

Hieraus ergiebt sich folgende Gleichung für die Bildung dieser Körper.

$$2\,(C^5H^{10}.HN) + Cl.CH^2.CO.O.H + H.O.H = H.O.C^5H^{10}.HN.CH^2.CO.O.H + C^5H^{10}.H^2N.Cl.$$

Das Essigpiperidiniumoxydhydrat löst sich leicht in Wasser, etwas weniger leicht in Weingeist. Es entwickelt erst beim Schmelzen mit Kalihydrat alkalischen Dampf.

Metalloxyde, Säuren und Salze erzeugen Verbindungen, in denen entweder der negative Wasserstoff durch ein Metall, oder der positive durch ein Säureradical, oder endlich beide gleichzeitig vertreten sind. In seiner salpetersauren Lösung bildet Phosphormolybdänsäurehaltige Flocken, welche sich bald in einen gelben pulverigen Niederschlag verwandeln. Die Lösung von Silberoxyd in wässerigem Essigpiperidiniumoxydhydrat scheidet beim Erwärmen einen schönen Silberspiegel aus.

Kupferoxyd-Essigpiperidiniumoxydhydrat. — Wässeriges Piperidiniumoxydhydrat löst Kupferoxyd in der Wärme langsam zur tiefblauen Flüssigkeit, aus welcher beim Verdunsten schöne blaue glänzende Blätter der Kupferverbindung anschießen. Dieselben sind aus der wässerigen Lösung durch Weingeist nicht fällbar. — Die lufttrockenen Krystalle verlieren bei 100° im Luftstrom 17,94 pC. = 4 Atome H^2O (Rechnung = 17,17 pC.). Dieses Wasser geht schon neben Vitriolöl fast vollständig fort, in einem Falle bis auf 0,9 pC.; dabei werden die Krystalle matt und färben sich violett. — Das getrocknete Salz enthält:

	Bei 100°		
14 C	168	48,36	47,62
2 N	28	8,06	—
24 H	24	6,91	6,81
3 O	48	13,82	—
CuO	79,4	22,85	22,79
$Cu.2(O.C^7NH^{12}O)$	347,4	100,00.	

Das wasserfreie Salz ist also Kupferoxyd-Essigpiperidin; es leitet sich nicht mehr vom Essigpiperidiniumoxydhydrat, sondern vom Essigpiperidin, $C^5H^{10}.N.CH^2.CO.O.H$, ab; es

hält dreiwerthigen, nicht wie erstere Verbindung fünfwerthigen Stickstoff. Es ist bemerkenswerth, daß diese Umwandlung des Ammoniakrestes in Amidrest, welche beim Erhitzen des Essigpiperidiniumoxydhydrats nicht eintritt, dadurch, daß der Essigsäurerest Metall bindet, so sehr begünstigt wird.

Essigpiperidiniumchlorid. — Bleibt beim Verdunsten der Lösung von Essigpiperidiniumoxydhydrat in Salzsäure neben Vitriolöl und Kalk als strahlige Krystallmasse zurück.

Chlor:	berechnet	gefunden
$Cl.C^5H^{10}.HN.CH^2.CO.O.H$	19,78	19,71

Chlorgold-Essigpiperidiniumchlorid. — Fällt beim Vermischen der concentrirten Lösungen als Oel nieder und krystallisirt aus verdünnteren in Drusen, welche sich aus heifsem Wasser umkrystallisiren lassen.

	Neben Vitriolöl oder bei 100°				
28 C	336	21,11	21,76	21,78	
4 N	56	3,52	3,14		
55 H	55	3,45	3,91	4,01	
8 O	128	8,04			
3 Au	591	37,12	37,08	37,15	
12 Cl	426	26,76	26,38	26,47	
	1592	100,00			

Wiederholte Analysen dieser Verbindung, von verschiedener Bereitung herrührend, ergaben den Goldgehalt niemals höher als zu 37,73 pC.; auch wurde bei ihrer Zerlegung durch Schwefelwasserstoff unverändertes Essigpiperidiniumchlorid (mit 19,41 pC. Chlor) erhalten. Das Goldsalz ist demnach $3(HCl, AuCl^3)$, $4\,C^7NH^{13}O^2$; hätte es die Formel $HCl, AuCl^3, C^7NH^{13}O^2$, so müfste der Gehalt an Kohle 17,39 pC., der an Gold 40,78, an Chlor 29,40 pC. betragen. Obgleich aus einer Lösung krystallisirt, welche überschüssige Salzsäure hielt, sind auf vier Atome Essigpiperidin nur drei Atome Salzsäure eingetreten. So weit entscheidet die Analyse mit Sicherheit; dagegen könnte allerdings die Verbindung ein

Atom Wasser mehr, also ein Atom Essigpiperidiniumoxydhydrat enthalten. Ich gebe der obigen Formel den Vorzug, weil sie sich einigermaßen atomistisch deuten läßt, indem man annimmt, ein Atom der normalen Chlorgoldverbindung sei mit einem Atom Essigpiperidiniumoxydhydrat salzartig verbunden:

$$AuCl^3 . C^5H^{10} . HN : CH^2 . CO . O : C^5H^{10} . HN : CH^2 . CO . O . H.$$

Die Vereinigung mit noch zwei Atomen der Chlorgoldverbindung bliebe dann weiter zu erklären.

Chlorbaryum-Essigpiperidin. — Fügt man zu dem Gemisch von wässerigem Piperidin und Monochloressigsäure, nachdem es einige Tage gestanden hat, eine zur Zersetzung des salzsauren Piperidins ausreichende Menge Baryt, destillirt das Piperidin ab, fällt aus dem Rückstande den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure, engt ein und vermischt mit Weingeist, so fällt diese Verbindung als lockerer weifser Niederschlag zu Boden, während die zweite Hälfte des Essigpiperidiniumoxydhydrats in Lösung bleibt. Dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn man Essigpiperidiniumoxydhydrat mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne verdunstet, zum Rückstand Barytwasser bis zur alkalischen Reaction setzt, einengt und mit Weingeist fällt. Auch hier bleibt Essigpiperidiniumoxydhydrat in Lösung. — Die Verbindung löst sich leicht in Wasser; aus der Lösung krystallisirt beim Verdunsten Chlorbaryum. Nach dem Trocknen neben Vitriolöl verlor sie bei 100° noch 1,35 pC. Wasser, also viel weniger als ein Atom (Rechnung 4,88 pC.).

		gefunden	
Nach $C^{14}NH^{18}O^3, BaCl^2$	berechnet	a.	b.
Baryum	39,03	38,58	38,75
Chlor	20,23		20,14

a und b sind Producte fractionirter Fällung. — Es ist also (scheinbar) das wasserärmere Essigpiperidin, welches

sich mit dem Chlorbaryum verbunden hat, ein Umstand, welcher sich sehr natürlich erklärt, wenn man die Verbindung als

$$Cl.C_5H_{10}N.CH_2.CO.O.BaCl$$

betrachtet. Sie ist dann einigermafsen analog der Verbindung von essigsaurem Kalk mit Chlorcalcium (Gmelin's Handbuch IV, 635), nur dafs bei der Essigpiperidinverbindung sich auch der ammoniakalische Theil der Verbindung mit Chlor verbunden hat.

Hannover, 12. November 1870.

Ueber die Einwirkung des Wassers auf das Eisen und des Wasserstoffs auf das Eisenoxyd;

von *H. Sainte-Claire Deville.*

(*).

Die mathematischen Wissenschaften sind die logische Entwickelung einiger Hypothesen oder Axiome, welche die Schöpfungen unseres Geistes sind und deren Beziehungen zu der uns umgebenden Natur nichts Nothwendiges haben, wenn auch diese Beziehungen und die Beobachtung der äufseren Welt die ersten Erfinder der Geometrie inspiriren mufsten. In den Naturwissenschaften kann hingegen unser Geist Nichts von dem schaffen, was den Gegenstand unserer Untersuchungen ausmacht, und die Hypothese ist hier ersetzt durch die materielle, aufserhalb uns statthabende Thatsache. Hier-

(*) Compt. rend. LXX, 1105.

auf beruht ein tiefgehender Unterschied zwischen den Methoden, welche wir zur Erforschung der Wahrheit in dem einen und in dem anderen dieser beiden grofsen Zweige des menschlichen Wissens anwenden müssen.

In den Naturwissenschaften mufs jede Hypothese mit Strenge ausgeschlossen bleiben. Die Hypothese ist, wie ich bereits darzulegen gesucht habe, zuerst eine Abstraction gewesen, das heifst eine Schöpfung unseres Geistes, welche wir durch Gewohnheit zu etwas Wirklichem umgewandelt haben; sie ist eine Fiction gewesen, die wir zu etwas Körperlichem gemacht haben; sie ist immer unnützlich und oft schädlich gewesen. Diese Hypothesen oder Kräfte (denn das ist ganz dasselbe), welche man als die Affinität und als das entsprechende Widerspiel derselben, die Repulsivkraft der Wärme bezeichnet, die Cohäsion und alle diese besonderen Agentien, die katalytische Kraft, die endosmotische Kraft, die unwägbaren Flüssigkeiten u. s. w., — alle diese Hypothesen haben nur dazu gedient, die wahren Probleme der Wissenschaft unserer Beachtung ferner zu stellen. Man glaubt dieselben gelöst zu haben, weil man ihrer unbekannten Ursache den Namen einer Kraft gegeben hat.

Die Methode in den Naturwissenschaften, die immer dieselbe ist wenn es sich um die Materie handelt, mag diese unbelebt oder organisirt sein, möge es sich um das Feuer, um Steine oder um Thiere handeln, — diese Methode ist die genaue und so weit möglich numerische Bestimmung der Aehnlichkeiten und der Unähnlichkeiten, sie ist endlich die Feststellung der Analogieen, aus welcher die Classificationen hervorgehen. Jede fruchtbare Theorie ist ein gutes System dessen, was an Analogie statthat, und ich will als an ein schlagendes Beispiel an die Theorie erinnern, welche vielleicht die schönste unter den von uns erfafsten ist : an die Undulationstheorie. Sie hat nur die Beziehungen festgestellt,

welche zwischen den wohlbekannten und fast greifbaren Erscheinungen der Akustik und den geheimnifsvollsten Erscheinungen der Optik bestehen.

So hat also die Wissenschaft des Mathematikers einen ihm selbstverstandenen Gegenstand; dieser Forscher geht nur von Hypothesen oder Axiomen aus, welche Schöpfungen seines Geistes sind. Die Wissenschaft des Physikers schliefst die Hypothese aus; denn der Gegenstand, mit welchem sich dieser Forscher beschäftigt, ist für ihn ein aufsen liegender: es ist die Materie, welche er nicht in ihren wesentlichen Eigenschaften abändern kann und welcher er Nichts zuschreiben darf was sie nicht offenbar besitzt. Mehr noch: durch die aufmerksame Untersuchung und namentlich durch die Messung der physikalischen Erscheinungen, durch die getreue Feststellung ihrer Aehnlichkeiten und ihrer Verschiedenheiten, durch die Erforschung, wie sie unter einander verknüpft sind, wird man vielleicht dazu gelangen, zu entdecken, was dem Statthaben dieser Erscheinungen zu Grunde liegt.

Nach diesem Ziele strebe ich seit fünfzehn Jahren in meinem Unterrichte, in der Sorbonne wie in der Normalschule und in der Société chimique. Diesem Ziele glaube ich mich durch vorliegende Veröffentlichung einer ausgedehnten, seit langer Zeit unternommenen Arbeit zu nähern.

Ich habe bereits *) die Analogieen untersucht, welche die Erscheinungen der Aenderungen des Zustandes der Materie zeigen: die Verbindung und die Verdichtung der Dämpfe, die Zersetzung und die Verflüchtigung. Namentlich habe ich gezeigt, dafs die progressive Zersetzung einer gasförmigen Substanz characterisirt war durch eine Dissociations-

*) Leçons sur la dissociation faites en 1864 devant la Société chimique; Paris, 1866; Leçons sur l'affinité; Paris, 1869.

tension, die sich in Millimetern Quecksilberhöhe messen liefs, wie die Tension eines Dampfes. Die Untersuchungen von Debray *), von Troost **), von Hautefeuille ***), von Gernez †), von Isambert ††), von Lamy †††), von Vicaire *), die Versuche von Cahours, von Wurtz und von Berthelot haben diese Bahn erweitert, welche ich jetzt wieder betreten habe, indem ich durch die Messung von Tensionen die vorliegende Arbeit ausgeführt habe.

Es handelt sich um eine anscheinend gut gekannte Frage: um die Einwirkung, welche der Wasserdampf auf das Eisen und die Metalle ausübt, — die Einwirkung, auf welche Thénard seine Classification gegründet hatte. Ich habe sie von Neuem untersucht, und dabei die Messung in das von mir jetzt zu beschreibende Beobachtungssystem eingeführt.

Ich weifs nicht, dafs eine Untersuchung hierüber in der Richtung, welche ich jetzt verfolge, veröffentlicht worden wäre. Ich kann also nur, als auf einer von der von mir eingeschlagenen wenig entfernten Bahn liegend, die schönen

---

*) Compt. rend. LXIV, 603; LXVI, 194 [Untersuchungen über die Dissociation des kohlensauren Kalks und von Salzhydraten].

**) Compt. rend. LXVI, 735 und 795; LXVII, 1195 und 1345 [Untersuchungen über die Einwirkung der Hitze auf Cyanverbindungen].

***) Compt. rend. LXIV, 608 und 704 [Untersuchungen über das Verhalten des Jodwasserstoffs in hoher Temperatur].

†) Compt. rend. LXIII, 883; LXIV, 606 [Untersuchungen über die Gasentwickelung aus übersättigten Lösungen von Gasen und über die Dissociation von Salzen unter dem Einfluss eines Luftstroms].

††) Annales de l'École normale V, 129 [Compt. rend. LXVI, 1259: Untersuchungen über die Dissociation von Verbindungen des Ammoniaks mit Metallchloriden].

†††) Compt. rend. LXIX, 347; LXX, 393 [Untersuchungen über die Dissociation des kohlensauren Kalks und die Construction eines darauf gegründeten Pyrometers].

*) Ann. chim. phys. [4] XIX, 118 [Untersuchungen über die Temperatur der Flamme und die Dissociation].

Untersuchungen meines Freundes Debray*) klären, welche Denselben die Bildung des Eisenoxyduls bei der Einwirkung eines Gemisches von Wasserstoffgas und Wasserdampf oder von Kohlensäure und Kohlenoxyd auf metallisches Eisen entdecken liefsen.

Die von mir angewendeten Methoden sind sehr einfach und unter einer Menge von Umständen anwendbar, so dafs ich es für nützlich halte, sie etwas eingehender zu beschreiben.

1) Einwirkungsapparate. — Das Wasser, welches in Dampfform dem Eisen zugeführt werden soll, wird in ein an dem einen Ende geschlossenes und in der Form einer Retorte umgebogenes Glasrohr gebracht. Dieses Rohr steht mittelst einer kupfernen Hülse in weiter Verbindung mit einem, das Eisen enthaltenden Porcellanrohr, und diese zwei Theile des Apparates sind durch vollkommen dichte Verkittung mit einander vereinigt. Das andere Ende des Porcellanrohres ist gleichfalls mit einer kupfernen Hülse versehen und mit einem, andererseits nach der freien Luft hin mündenden Manometer oder einem Glasrohr von 90 Centimeter Länge in Verbindung, das in eine mit Quecksilber gefüllte Wanne taucht. Eine, oben an das Manometer angelöthete seitliche Tubulatur gestattet, das Innere des Apparates mit einer Geifsler'schen oder Sprengel'schen Luftpumpe **) in Verbindung zu setzen. Eine Vorrichtung, welche leichter sich vorzustellen als zu beschreiben ist, gestattet mir, meine Röhren mit irgend einem Gas und namentlich mit reinem Wasserstoffgas zu füllen. Die Hülsen, in

*) Compt. rend. XLV, 1018.

**) Die von mir benutzte Sprengel'sche Pumpe ist von Harrison in London construirt und von Alvergniat in der Art abgeändert worden, dafs sie sich meinen Apparaten anpafst; für diese ziehe ich sie der Geifsler'schen Pumpe vor.

welche das Porcellanrohr mit seinen beiden Enden ausläuft, haben doppelte Wandungen und durch den Zwischenraum fliefst beständig ein Strom kalten Wassers, wodurch das Schmelzen des Kittes bei Versuchen bei hoher Temperatur verhütet wird.

Die kleine Glasretorte, welche das Wasser enthält, taucht entweder in Eis oder in Wasser, welches bei constanter Temperatur erhalten wird und zwar stets bei einer niedrigeren, als die der umgebenden Luft ist, damit keine Condensation des Dampfes aufserhalb dieser Retorte vor sich gehen könne.

2) *Erwärmungsapparate.* — Für alle die Temperaturen, welchen ich das Eisen aussetze und die unterhalb 300° liegen, bediene ich mich eines Oel- oder besser Quecksilberbades, das durch einen Gasbrenner erhitzt wird, für welchen der Gasverbrauch mittelst des vortrefflichen Apparates von Schloesing regulirt wird *).

Für die constanten Temperaturen 360° und 440° bediene ich mich der Dämpfe des siedenden Quecksilbers und des siedenden Schwefels, welche Substanzen in einer Quecksilberflasche erhitzt werden, wie bei den von mir gemeinsam mit Troost veröffentlichten Versuchen über die Dampfdichten **).

Wenn das Eisen nicht auf eine höhere Temperatur, als 440°, erhitzt werden soll, ersetze ich das Porcellanrohr durch ein einfaches, 2 Centimeter weites Glasrohr. An dem einen Ende biege ich dieses retortenförmig um; an das andere Ende kitte ich den Apparat, welcher es mit dem Manometer in Verbindung setzt; in die Mitte, in den erhitzten Theil,

*) Ann. chim. phys. [4] XIX, 205.

**) Ann. chim. phys. [3] LVIII, 257.

bringe ich das Eisen, welches sich in einem Platinschiffchen befindet *).

Die oberhalb 440° gelegenen constanten Temperaturen werden erhalten durch Erhitzen des Porcellanrohrs in Gefäfsen, in welchen Cadmiumdampf (860°) oder Zinkdampf (1040°) hervorgebracht wird. Das Zink befindet sich in einem Graphittiegel, wie er bei der Stahlfabrikation angewendet wird; der Tiegel enthält ungefähr 20 Kilogramm Metall. An seinem oberen Theile ist der Tiegel mit zwei Löchern durchbohrt, die ein irdenes Rohr hindurchgehen lassen, in welches man das Porcellanrohr schiebt. Endlich ist in einer Höhe von 5 bis 6 Centimetern über diesen Löchern der Tiegel mittelst eines Tiegeldeckels geschlossen, welcher durchbohrt und mit einer irdenen Röhre versehen ist, in welcher sich das Zink verdichtet. Das Metall fällt bei dieser Einrichtung in dem Mafse, als der Dampf sich verflüssigt, in den Tiegel zurück.

Der Cadmiumdampf wird in einer Quecksilberflasche hervorgebracht, durch welche, nahe an dem Halse derselben, ein seitlich vernietetes eisernes Rohr geht. In dieses eiserne Rohr bringt man das zu dem Versuche dienende Porcellanrohr. An das obere Ende der Flasche ist ein 50 bis 60 Centimeter langer Flintenlauf vertical angebracht, in welchem sich der Cadmiumdampf verdichtet. Gerade an der Stelle, über welche hinaus diese Verdichtung nicht mehr statt hat, hört dieses Rohr auf, rothglühend zu sein. — Der Tiegel

*) Dieses Eisen wird in der Art erhalten, dafs man Eisenoxyd, durch Glühen des reinen salpetersauren Salzes dargestellt, bei etwa 800° reducirt. Es ist ein metallischer glänzender Schwamm. Schon bei 440° kann das durch Zersetzung des Wassers gebildete Oxyd des Eisens sich mit der Kieselsäure des Glases vereinigen, welches letztere dann eine schöne gelbe Färbung annimmt.

mit dem Zink und die Flasche mit dem Cadmium werden; der erstere voran, in denselben Ofen gestellt, welcher mittelst rohen Petroleums oder schweren Gasöls geheizt wird *). Graduirte Hähne lassen das Mineralöl in bekannter Menge zutreten und gestatten, die Temperatur des Ofens genau auf dem Punkte zu erhalten, welchen man haben will, und zwar in so constanter Weise, wie ich dieſs nicht erwartet haben würde.

Für alle die Temperaturen, welche 1040° übersteigen, erhitze ich meine Porcellanrohre unmittelbar in der Flamme des Mineralöls und erhalte ich die Temperatur mittelst meiner graduirten Hähne constant. Man erreicht auf diese Art den Schmelzpunkt des Eisens, welcher unterhalb der Temperatur liegt, bei welcher das Porcellan vollständig erweicht, wenn dieses dick und strengflüssig ist.

Ich behandele also, kurz gesagt, ganz reines Eisen mit Wasserdampf von bekannter Tension und bei bekannter Temperatur, wobei das Eisen selbst während der ganzen Dauer eines Versuches bei constanter Temperatur erhalten wird und diese Temperatur von einem Versuche zu einem anderen zwischen 150° und ungefähr 1600° verschieden sein kann. Unter diesen Umständen habe ich die folgenden Resultate erhalten.

1) Unterwirft man irgend ein Gewicht Eisen der Einwirkung des Wasserdampfes, so wird das Eisen oxydirt, bis dafs die Tension des frei gewordenen Wasserstoffs einen, bei nicht wechselnder Temperatur unveränderlichen Werth erreicht. Diese Tension kann ein sehr kleiner Bruchtheil von dem barometrischen Drucke sein.

---

*) Herr Wiesnegg ist mir für die Herstellung meiner Apparate sehr behülflich gewesen. Bezüglich meiner Vorrichtung für das Heizen mit Mineralöl vgl. Compt. rend. LXVIII.

Da die Tension ganz und gar unabhängig ist von der Menge des Eisens, auf welche die Reaction stattfindet, so kann man sagen, dafs die von Berthollet unter der Bezeichnung der *Wirkung der Masse* in die Wissenschaft eingeführte Hypothese zu der Erklärung der Erscheinung Nichts beitragen kann.

Ich habe bereits in meinen Leçons de la Société chimique gezeigt, dafs der Einflufs der Massen oder, richtiger gesagt, des Verhältnisses der Gewichte der auf einander einwirkenden Substanzen in fast absoluter Weise bei der Deutung der chemischen Erscheinungen beseitigt werden müsse; denn in allen den Fällen, in welchen man sie durch einen prüfenden Versuch oder eine genaue Messung controliren konnte, hat sich diese Vorstellung als unrichtig erwiesen. Eine einzige Erscheinung, die jetzt mich beschäftigende, entzog sich der von mir gegebenen Beweisführung. Meine Versuche gestatten mir, definitiv eine unbestimmte und irrige Auffassung zu verwerfen, welche desungeachtet angenommen worden ist, ohne dafs man irgend einen Beweis zur Unterstützung derselben gefordert hätte.

In dem vorliegenden Falle kann 1 Grm. Wasser mit 10, mit 100, mit 1000 .... Grm. fein zertheiltem und zum Rothglühen erhitztem Eisen in Berührung gebracht werden, ohne dafs mehr davon zersetzt wird, als das was dafür nöthig ist, dafs die Tension des Wasserstoffs in dem demselben angewiesenen Raume den gröfsten Werth erreiche, welcher der Temperatur des Eisens entspricht.

Kurz gesagt: das Eisen verhält sich bei meinen Versuchen so, wie wenn es einen den Gesetzen der Hygrometrie gehorchenden Dampf (den Wasserstoff) ausgäbe.

2) Wenn der höchste Druck des Wasserstoffs, welcher einer bestimmten und unveränderlichen Temperatur entspricht,

erreicht ist und man rasch eine gewisse Menge des Gases hinwegnimmt, so stellt sich der für einen Augenblick verminderte Druck bald wieder her durch die Zersetzung einer neuen Menge des Wassers, welches in der Retorte verdampft.

Führt man rasch Wasserstoff zu, so dafs der Druck für einen Augenblick vergrößert wird, so vermindert sich derselbe allmälig und das Quecksilber steigt wieder in dem Manometer, um seine ursprüngliche Höhe wiederzugewinnen, während eine gewisse Menge vorher entstandenen Eisenoxydes sich reducirt und Wasser bildet, das dann in der Retorte verdichtet wird.

Der in Berührung mit dem Eisen entwickelte Wasserstoff verhält sich also noch die Gesetze der Hygrometrie befolgend, wie dies Wasser in einem veränderlichen Raume bei constanter Temperatur thut, welches zu Dampf wird oder sich verdichtet, so dafs der Raum stets gesättigt sei.

3) Ist Wasserdampf unter einem bestimmten Druck bei einer constanten Temperatur mit Eisen in Berührung, so kann man den ganzen Raum, in welchem das feuchte Wasserstoffgas eingeschlossen ist, auf jede beliebige Temperatur bringen (vorausgesetzt, dafs man keine Verdichtung von Wasser veranlafst), ohne dafs die Tension innerhalb dieses Raumes sich ändert. Wenn man z. B. den Apparat erhitzt und die Tension des Gases größer wird, so *condensirt* sich der Wasserstoff auf dem Eisenoxyd und seine Tension nimmt wieder den größten Werth an, welcher der Temperatur entspricht, auf welche das Eisen gebracht ist.

Das ist eine offenbare Analogie mit dem Princip Watt's, und eine neue Anwendung eines der wichtigsten Gesetze der Hygrometrie. Man findet hier dieselbe Erscheinung wieder, die Debray für die Dissociation des kohlensauren

Kalks festgestellt hat, welcher Isambert in seinen Untersuchungen über die Dissociation der ammoniakalischen Verbindungen begegnet ist und die Lamy in so glücklicher Weise für die Bestimmung der Temperaturen angewendet hat.

In dem Vorstehenden habe ich die hauptsächlichen Resultate meiner Untersuchungen angegeben, unter Beschränkung auf die Erforschung der Gesetze, welche die Zerlegung des Wassers durch das Eisen beherrschen, wenn die Temperaturen des Wassers und des Eisens sich nicht ändern. In der folgenden Mittheilung gebe ich die Zahlen, welche ich für wechselnde Temperaturen bestimmt habe, und ich werde sie unter dem Gesichtspunkte der allgemeinen Betrachtungen discutiren, auf welche ich in dem Anfange dieser Mittheilung eingegangen bin.

Schliefslich möchte ich noch hervorheben, dafs ich während der Ausführung dieser langwierigen Untersuchungen nur durch Eine Ueberzeugung geleitet worden bin. Meiner Ansicht nach müssen alle Zustandsänderungen der Materie untereinander sehr nahe Analogieen haben, weil sie alle durch eine und dieselbe Erscheinung : die Entwickelung oder die Absorption von latenter Wärme, beherrscht sind. Die neuere Mechanik zwingt uns, diesen Wärmewirkungen eine überwiegende Wichtigkeit beizulegen. Dadurch, dafs man sie vergleicht und mifst, wird man ohne Zweifel Stahl's prächtigen Traum verkörpern können, welchen so viele und so grofse Geister während längerer Zeit für eine unbestreitbare Wirklichkeit hielten : diesen Traum, welchen Lavoisier durch die schönste und vollständigste Analyse zu Nichte gemacht hat, und welchen dieses synthetische Genie, wenn ihm die Zeit dazu geblieben wäre, vielleicht so umgestaltet hätte, dafs daraus ein Gesetz für die Wissenschaft geworden wäre.

II *).

Ich habe in der vorhergehenden Mittheilung gezeigt, welchen Gesetzen die durch die Berührung zwischen Eisen und Wasserdampf hervorgebrachte Entwickelung von Wasserstoff gehorcht, wenn die Temperatur des Eisens und die Tension des Wasserdampfes sich nicht ändern. Ich will hier darlegen, welche Erscheinungen sich zeigen, wenn man das Eisen nach einander auf die Temperaturen von 150, 265, 360, 440, 860, 1040° und endlich auf die höchste Temperatur erhitzt, welche das Porcellan ohne Aenderung seiner Form noch ertragen kann; und zwar *1*) wenn man die Tension des Dampfes constant bleiben, und *2*) wenn man sie sich ändern läfst.

1) *Die Tension des Dampfes bleibt constant und* $= 4{,}6^{mm}$, *entsprechend der Temperatur* 0°. — Bei 150° wird das Eisen deutlich angegriffen. Aber die Einwirkung schreitet so langsam vor, dafs genaue Messungen sehr schwierig werden. Ich will nur sagen, dafs diese langsame aber vielleicht beträchtliche Einwirkung des Wasserdampfes auf das bis ungefähr 150° erhitzte Eisen dazu dienen kann, die sonderbare Thatsache des Anfressens der auf Dampfschiffen gebrauchten Kessel durch das destillirte Wasser zu erklären.

Bei der Temperatur von 200° wird die Tension des feuchten Wasserstoffgases constant, wenn sie den Werth von 100^{mm} Quecksilberdruck erreicht hat. Erst nach ununterbrochenem Erhitzen während mehrerer Tage und Nächte erhält man ein definitives Resultat.

Bei 265° erhält man die Maximal-Pression innerhalb etwas kürzerer Zeit und zwar $= 68{,}8^{mm}$.

Bei der Temperatur des siedenden Quecksilbers, 360° (abgesehen von den kleinen Schwankungen, die auf den Ver-

*) Compt. rend. LXX, 1201.

änderungen des Barometerstandes beruhen), entwickelte sich Wasserstoff, bis das feuchte Gas eine Tension = 45^{mm} erreicht hatte. Dieses Maximum wird schon rascher erlangt: einige Stunden genügen, und oft kann man selbst zwei Beobachtungen an demselben Tage ausführen.

In siedendem Schwefel, 440°, kommt die Tension des Wasserstoffs noch rascher auf ein, $30{,}4^{mm}$ betragendes Maximum.

In siedendem Cadmium, 860°, erreicht in weniger als einer Stunde die Tension des Wasserstoffs $17{,}7^{mm}$ und steigt nicht höher.

In Zinkdampf, 1040°, stellt sich innerhalb noch kürzerer Zeit die Tension des Wasserstoffs zu $13{,}5^{mm}$ fest.

Endlich konnte bei einer dem Schmelzpunkte des Eisens sehr nahe liegenden Temperatur die Tension innerhalb weniger Minuten auf $9{,}7^{mm}$ sinken.

Bei allen diesen Versuchen habe ich bemerkt, dafs die Absorption des Wasserstoffs, wenn die Tension des Gases gröfser gemacht worden war als die Maximaltension, um so langsamer vor sich geht, je weniger hoch die Temperatur des Eisens ist.

Bei 860°, 1040° und 1600° ungefähr, kommen die Tensionen immer, und sehr rasch, zum Maximum, mag der Druck zunehmen oder abnehmen, das Eisen sich oxydiren oder das Oxyd sich reduciren.

Ich habe immer Sorge dafür getragen, dafs das Eisen in einem sehr grofsen Ueberschufs im Verhältnifs zu dem mit ihm zusammengebrachten Dampfe vorhanden sei, um besser constatiren zu können, dafs eine Wirkung der Masse bei der Erscheinung keineswegs mit ins Spiel kommt. — Ich stelle in der folgenden Tabelle alle die experimentellen Daten zusammen, auf welche ich mich gestützt habe.

Temperatur des Eisens.	Tension des Wasserdampfes, e.	Tension des feuchten Wasserstoffs, Z. V. *).	Tension des feuchten Wasserstoffs, A. V. **).	Tension des trockenen Wasserstoffs, h.	Gewicht des angewendeten Eisens.	Dem Wasserdampf entzogener Sauerstoff.
150°	4,6mm	unbestimmt	„	„	„	„
200	„	100,5mm	„	95,9mm	15,00 Grm.	„
265	„	68,8	„	64,2	6,58	„
360	„	45,0	49,0mm	40,4	7,80	„
440	„	30,4	31,9	25,8	7,80	„
860	„	17,4	17,7	12,8	3,92	0,22 Grm.
1040	„	13,8	13,5	9,2	11,30	0,38
1600?)	„	9,7	9,7	5,1	11,30	Einige Milligrm.

*) Z. V. zunehmendes Volum, d. h. dafs vom leeren Raum ausgegangen wurde, um zu der Maximal-Tension zu gelangen

**) A. V. : abnehmendes Volum, d. h. dafs von einer höheren Tension, als die Maximal-Tension, ausgegangen wurde, um zu der letzteren zu gelangen. Das beste Mittel, diese Abnahme zu messen, besteht darin, das Wasser auf eine, im Vergleiche zu der der Umgebung nur sehr wenig niedrigere Temperatur zu bringen, und dann, wenn der Wasserstoff die der Temperatur 0° entsprechende Maximal-Tension beträchtlich überschritten hat, die Retorte in Eis zu tauchen, um sie darauf zurückkommen zu lassen.

Bei dem ersten Anblick dieser Tabelle ergiebt sich das unerwartete Resultat, dafs das Eisen um so weniger das Wasser zersetzt, auf eine je höhere Temperatur es gebracht ist. Nichts ist leichter, als zu constatiren, in welchem Sinne die Erscheinung vor sich geht. Wird, nachdem das, das Eisen enthaltende Porcellanrohr auf nahezu 400° erhitzt ist (während das Wasser die Temperatur 0° hat) bis die Tension des Wasserstoffs 30 oder 40^{mm} erreicht, dann das Rohr nach und nach bis zu den höchsten Temperaturen erhitzt, so sieht man das Quecksilber in dem Manometer um so höher steigen, je höher die Temperatur ist; aufserdem wächst der Druck in regelmäfsiger Weise während des Erkaltens des Apparates. Will man sich der figürlichen Sprache der Chemie bedienen, so hat man zu sagen, dafs die Affinität des Eisens zu dem Sauerstoff des Wassers mit steigender Temperatur abnimmt. Ich werde in einer späteren Mittheilung zeigen, welche Schlufsfolgerungen man aus dieser Thatsache in der Thermochemie ziehen kann.

Ich habe diese Versuche nicht über 1600° etwa hinaus verfolgen können. Aber construirt man die Curve, welche den Gang dieser Erscheinung repräsentirt, indem man die Temperaturen des Eisens als Abscissen und die entsprechenden Maximal-Tensionen des Wasserstoffs als Ordinaten nimmt, so sieht man, dafs die Curve sich der Abscissenaxe in regelmäfsiger Weise nähert, und dafs bei einer Temperatur, welche uns nicht unerreichbar wäre, das Eisen nicht mehr das Wasser zersetzen könnte.

Ich habe weiter oben ersehen lassen, dafs die Zersetzung des Wassers durch das Eisen um so rascher vor sich geht, je höher die Temperatur des Metalles ist. Also kommt auch die Zeit unter diesen Umständen in sehr deutlicher Weise

mit ins Spiel. Aber wie ich dieſs früher bereits *) ausgesprochen habe: die Zeit kann nicht zu der Erklärung solcher wissenschaftlicher Thatsachen dienen; mit anderen Worten: sie kann nicht als eine Ursache angenommen werden. Wir müssen die Zeit betrachten als eine Reihe von Erscheinungen messend, welche in demselben Sinn oder in entgegengesetzten Richtungen vor sich gehen, und deren algebraische Summe die Gesammtwirkung ausmacht: von Erscheinungen, deren Natur dafür erkannt sein muſs, daſs der Einfluſs der Zeit in wirklich rationeller Weise gedeutet werden könne.

Wenn wir uns von der Analogie leiten lassen, so können wir uns fragen, ob die Einwirkung des Wassers auf das Eisen und die des Wasserstoffs auf das Eisenoxyd einige Beziehungen zu der Erscheinung der Cementation haben. Nach den Versuchen, welche Graham und welche Troost und ich über die Durchdringbarkeit der Metalle für die Gase veröffentlicht haben, kann man vermuthen, daſs die Cementation auf Grund einer wahren Auflösung eines Gases in einem festen Körper vor sich geht. Wenn die Reduction des Eisenoxyds nur in dem Inneren desselben nach vorgängiger Auflösung des Wasserstoffs in den äuſseren Schichten vor sich geht, wenn die an der Oberfläche des Eisens bewirkte Oxydation in die Tiefe des Metalles eindringt, so wie der Kohlenstoff in den Stahl bei der Cementation oder wie der Sauerstoff in das Gufseisen bei der Entkohlung desselben, so ersieht man sofort, daſs die beiden Erscheinungen, in der einen und in der entgegengesetzten Richtung, bei hoher Temperatur rascher vorschreiten müssen als bei niedriger.

*) Vgl. meine Leçons professées devant la Société chimique sur la dissociation (Paris, 1866), p. 278.

2) *Die Tension des Wasserdampfes bleibt constant, gröfser als* 4,6^{mm}, *und kleiner, als dem Maximal-Druck für die Temperatur der Umgebung entspricht.* — Statt die Retorte, welche das Wasser enthält, auf 0° zu erhalten, bringe ich sie auf eine constante und hinreichend lange andauernde Temperatur mittelst eines raschen Stromes Wasser aus den Reservoirs der Stadt Paris. Unter diesen Umständen erhalte ich die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Resultate :

Temperatur des Eisens.	Temperatur des Wassers, t.	Tension des feuchten Wasserstoffs.	Tension des Wasserdampfs, e_1.	Tension des trockenen Wasserstoffs, h_1.
200°	10,8°	205,0^{mm}	9,7^{mm}	195,3^{mm}
360	10,6	85,8	9,5	76,3
440	11,5	68,0	10,1	57,9
860	15,4	36,9	13,0	23,9
1040	15,0	31,8	12,7	19,1
1600?	19,0	28,0	16,3	11,7

Um die in dieser Tabelle enthaltenen Zahlen zu verwerthen, mufs man sie mit denen der vorhergehenden Tabelle vergleichen.

Sind die Tensionen h und h_1 *) des Wasserstoffs, bei 0° und bei t°, den Tensionen e und e_1 des Wassers bei 0° und bei t° proportional? Um hierüber zu entscheiden, braucht man nur die für diese nämlichen Temperaturen erhaltenen Zahlen mit den Werthen des Bruches $\frac{e_1}{e}h$ zu vergleichen.

Da die Tension des Wasserstoffs rascher wächst als die Tension des Dampfes; ist der Betrag dieser Zunahme derselbe für alle Temperaturen des Eisens?

---

*) Vgl. in den vorhergehenden Tabellen in den Columnen-Ueberschriften die Bedeutungen dieser Buchstaben h, h_1, e, e_1 und t.

I. Temperatur des Eisens.	II. Tensionen des trockenen Wasserstoffs für die Temperaturen t.	III. Tensionen, berechnet nach der Formel $\frac{e_1}{e} h$.	IV. Relative Vergröfserung der Tensionen $\frac{h_1 - h}{e_1 - e}$.
200°	195,3mm	214,8mm	29,75
265	235,1 *)	256,0	15,7
360	76,3	83,4	7,33
440	57,9	56,6	5,83
860	23,9	36,8	1,32
1040	19,1	25,4	1,23
1600?	16,3	35,1	0,56

Die, unter sich ganz verschiedenen Zahlen der Columnen II und III beweisen, dafs keine Proportionalität zwischen den Tensionen des Wasserstoffs und den entsprechenden Tensionen des Wasserdampfes statthat, wenn die Temperatur des Eisens constant bleibt. Nun sind die Massen oder relativen Gewichte des Wasserstoffs und des Wasserdampfs ihren respectiven Tensionen proportional, und man hat hieraus zu schliefsen, dafs die Proportionalität zwischen den Gewichten der zur Einwirkung kommenden gasförmigen Substanzen und den bei dem Vorgang hervorgebrachten Effecte, das heifst, dafs die Berthollet'sche Hypothese hier wiederum nicht zutrifft.

Die Columne IV der letzten Tabelle zeigt uns ein sehr unerwartetes Resultat. Nicht allein wird das Wasser in hoher Temperatur unvollständiger zersetzt, als in niedrigerer Temperatur, sondern die niedrigste Temperatur ist es, bei welcher die Tension des Wasserstoffs am Raschesten wächst, wenn die Tension des Wasserdampfs zunimmt.

*) Dieser, für die Temperatur des Wassers = 17,8° und die Tension des Wasserdampfs e_1 = 15,7mm erhaltene Druck ist eine noch nicht genügend controlirte Zahl.

Dieses (als gleichförmig angenommene) Wachsen der Tension des Wasserstoffs für je 1 Millimeter in der Tension des Wasserdampfs $\left(\frac{h_1 - h}{e_1 - e}\right)$ geht von dem Werthe $29{,}8^{mm}$ in den $0{,}56^{mm}$ über, wenn die Temperatur des Eisens von 200^0 auf 1600^0 ungefähr steigt. Man darf voraussetzen, dafs diefs Gesetz regelmäfsig fortgelte, und dafs das Wachsen $h_1 - h$ bei einer hinreichend hohen Temperatur $= 0$ werde. In diesem Falle würde sich die Tension des Wasserstoffs nur noch der Tension des Wasserdampfs wie ein indifferentes Gas hinzufügen, und das Gesetz bezüglich der Mischung von Gasen und Dämpfen, welches für die Hygrometrie festgestellt ist, würde auch noch seine Anwendung für die jetzt von mir untersuchten Erscheinungen finden.

Ich habe mich bei der Darlegung meiner Versuche wohl gehütet, die Vorstellung von einer Art Gleichgewicht zwischen dem Wasserdampf und dem Wasserstoff mit ins Spiel zu bringen : von einem Antagonismus zwischen den Ursachen der Erscheinungen, welche die umgekehrten Reactionen des Wassers und des Wasserstoffs bei Anwesenheit von Eisen und von oxydirtem Eisen hervorbringen.

Das Wort *Gleichgewicht* kann nur dann angewendet werden, wenn es sich um eine Kraft handelt, welche der Gröfse und der Richtung nach bestimmt und durch das Product aus einer Masse und einer Geschwindigkeit definirt ist. Was die Vorstellungen von einem Antagonismus zwischen den Ursachen betrifft, auf welchen die chemischen Reactionen beruhen, so impliciren dieselben die Existenz eigenthümlicher Kräfte, die der Materie zustehen sollen und auf welche die Kritik Anwendung findet, welche ich 1867 in meinen Leçons à la Société chimique ausgesprochen habe. Ich erlaube mir, hier einige Sätze aus der damals von mir gegebenen Darlegung zu wiederholen :

„Die einzige Kraft, von welcher wir Bewufstsein haben, ist die moralische Kraft: der Wille. Was wir auch thun mögen: es sind immer Willensacte, auf welche wir alle physikalischen Erscheinungen beziehen und mit welchen wir solche Erscheinungen vergleichen, die wir zu erklären glauben, indem wir sie von allgemeinen oder eigenthümlichen Kräften ableiten. Die in verschiedenen Sprachen gebrauchten Wörter würden schon einen Beweis für diese Behauptung abgeben: die lateinischen Ausdrücke *vis, vires, virtus*, welche zugleich Kraft und Muth bedeuten, die Wörter *Attraction* und *Repulsion*, die ursprünglich eine Wirkung der Hand bedeuten, welche einen Gegenstand heranzieht oder von sich abstöfst, dessen Druck oder Widerstand unsefen Organen fühlbar werden, um dem Willen nachzugeben. Wie soll man sich vorstellen, dafs die Materie die Materie anziehe, wenn nicht unter der Voraussetzung, dafs in dieser eine Menge kleiner Hände seien, welche ihre Wirkung entweder direct oder mittelst starrer Vereinigungen indirect ausüben?

Bei aufmerksamer Ueberlegung wird man sehen, dafs man sich für die Materie eine Wirkung, eine Kraft, eine Ursache einer Bewegung irgend welcher Art nur unter der Bedingung vorstellen kann, dafs man der Materie auf Grund einer Hypothese eine Art von Willen beilegt."

Ich werde in einer nachfolgenden Mittheilung zeigen, dafs die Regelmäfsigkeiten in den Zahlen, welche den Vorgang der Zersetzung des Wassers durch das Eisen beherrschen, auch, und zwar mit denselben Werthen der Constanten, auf den Vorgang der Zersetzung des Eisenoxyds durch den Wasserstoff Anwendung finden.

III *).

Zur Vervollständigung der gedrängten Darlegung meiner Untersuchungen habe ich nur noch die Resultate anzugeben, welche ich erhalten habe, indem ich Wasserstoff auf Eisenoxyd einwirken liefs.

Die von mir in dieser Richtung angestellten Versuche sind noch wenig zahlreich, aber die daraus abzuleitenden Schlufsfolgerungen sind sehr klar und übereinstimmend mit denen, welche ich für die in entgegengesetztem Sinne vor sich gehende Einwirkung des Wassers auf metallisches Eisen in den beiden vorhergehenden Mittheilungen darlegen konnte.

Das Oxyd des Eisens, mit welchem ich die Versuche bei hohen Temperaturen anstelle, mufs nothwendig das magnetische Oxyd sein. Ich bereite dasselbe in der Art, dafs ich schwammiges Eisen, wie es durch Reduction von Eisensesquioxyd mittelst Wasserstoff erhalten wird, in Wasserdampf auf etwa 800° erhitze. Das in dieser Weise bereitete Oxyd ist amorph, schwarz, an seiner Oberfläche einige rothe Punkte zeigend, welche ohne Zweifel auf der Bildung einer sehr kleinen Menge von Eisensesquioxyd beruhen.

So dargestelltes Oxyd des Eisens wurde in drei Porcellanrohre gebracht, welche einerseits mit meinen manometrischen Apparaten, andererseits mit einem Apparate, der vollkommen reinen Wasserstoff zutreten liefs, in Verbindung standen.

Eines dieser Porcellanrohre wurde in einem mit Mineralöl geheizten Ofen auf eine Temperatur von nahe 1600° erhitzt. Das zweite wurde in Zinkdampf (1040°) und das dritte in Cadmiumdampf (860°) erhitzt.

*) Compt. rend. LXXI, 80.

Nachdem in den Apparaten ein leerer Raum hergestellt und dann Wasserstoff eingeleitet war, beobachtete ich, dafs dieses Gas nach und nach absorbirt wurde und Wasser sich bildete, das sich in einer kleinen Retorte verdichtete, welche bereits Wasser enthielt und bei constanter Temperatur erhalten wurde. Die Versuchsresultate waren die folgenden *) :

Temperatur des Oxyds des Eisens.	Temperatur des Wassers.	Tension des feuchten Wasserstoffs.	Tension des trockenen Wasserstoffs.	Angewendetes Oxyd des Eisens.	Dem Oxyde des Eisens entzogener Sauerstoff.
860°	0°	17,4mm	12,8mm	9,78 Grm.	0,56 Grm.
	15	35,9	23,2		
1040	0	13,0	9,4	14,55	0,38
	15	30,0	17,3		
1600?	0	10,0	5,4	20	Einige Milligrm.

Man prüft die Genauigkeit dieser Zahlen in der Art, dafs man die kleine Menge des reducirten Eisens wieder oxydirt, mittelst des aus der Retorte gelieferten Wasserdampfes und nachdem man den durch eine erste oder eine zweite Reduction gebildeten Wasserstoff herausgezogen hat. Ungeachtet des

*) Wenn die Substanz etwas Eisensesquioxyd enthält, so mufs man dieses in der Art beseitigen, dafs man den Apparat zwei- oder dreimal mit Wasserstoff füllt, welches Gas immer nur in einem, im Verhältnisse zu dem des angewendeten Oxyds sehr kleinen Gewichte vorhanden ist.

beträchtlichen Uebergewichtes des Eisenoxyds kommt der Wasserstoff wieder zum Vorschein und giebt er unveränderlich die Zahlen, welche ich in der vorstehenden Tabelle mitgetheilt habe.

Es ergiebt sich hieraus, dafs alle die Gesetze, welche sich für die Bildung des Wasserstoffs bei dem Zusammenbringen einer geringen Menge Wasser mit einer grofsen Menge Eisen geltend machen, sich eben so und mit denselben Constanten bei den angegebenen Temperaturen wiederfänden, wenn man eine geringe Menge Wasserstoff auf eine grofse Menge Eisenoxyd einwirken läfst.

Ich habe die Richtigkeit dieses Princips noch in einer anderen Weise für den Fall dargethan, dafs das Eisen in siedendem Schwefel auf 440° erhitzt ist.

Eisen, welches bereits zu Tensionsbestimmungen gedient hatte, die bei 360° ausgeführt waren, wurde während dreifsig Tagen und dreifsig Nächten andauernd auf 440° erhitzt, während ein Strom von Wasserdampf, mit der mittleren Tension von 15 bis 16^{mm}, über seine Oberfläche strich. Der feuchte Wasserstoff wurde in dem Mafse, als er frei wurde, mittelst einer Sprengel'schen Pumpe weggenommen, welche während des Tages fortwährend in Wirksamkeit war und es ermöglichte, das Gas in einer graduirten Glocke aufzusammeln. Zuletzt zeigte die Pumpe an, dafs das Freiwerden von Wasserstoff gar nicht mehr oder doch nicht mehr in merklicher Weise statthatte.

In welchem Augenblicke nun auch die Wirkung der Pumpe unterbrochen werden, d. h. welches auch das Verhältnifs zwischen dem oxydirten und dem metallischen Eisen sein mag, so wird — vorausgesetzt, dafs noch eine merkliche Menge metallischen Eisens vorhanden ist — die Tension des Wasserstoffs unveränderlich und gleich dem ursprüng-

lichen Werthe derselben, wenn das Wasser in der Retorte bei 0° erhalten wird.

Das ursprünglich angewendete Eisen wog 7,80 Grm. Die bei dem letzten dieser Versuche aufgesammelte Menge Wasserstoff betrug 3263 CC., gemessen bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Druck. Das dann in dem Rohre befindliche Eisenoxyd wog 10,25 Grm., aber dieses letztere Gewicht war in Folge eines Zufalles nicht ganz genau bestimmt. Ich habe diese Substanz analysirt und gefunden, dafs 1,5165 Grm. derselben 1,598 Grm. geglühtes Eisensesquioxyd gaben *), wonach die Zusammensetzung ist:

Eisen	73,8
Sauerstoff	26,2
	100,0.

Dieses Oxyd ist amorph, schwarz, magnetisch aber nicht polar wirkend. Concentrirte Schwefelsäure greift es bei der Siedehitze derselben oberflächlich an, indem sie es mit einer Schichte von wasserfreiem schwefelsaurem Salz überzieht. Concentrirte Salpetersäure wirkt auf es in der Kälte fast gar nicht und in der Hitze nur sehr wenig ein. Chlorwasserstoffsäure löst es leicht in der Kälte, unter Bildung einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche mit Kali einen schwarzen Niederschlag giebt. Ich habe bei dem Auflösen dieses Oxydes

*) Die Analyse war in der Art versucht worden, dafs 1,5 Grm. dieses Oxydes bei Rothglühhitze mit einem Strome Wasserstoff behandelt wurden. Obgleich der Versuch dreimal wieder angefangen wurde und sechszehn Stunden dauerte, war doch das Oxyd noch lange nicht vollständig reducirt. Es ergab auf diese Art nur 24,6 pC. Sauerstoff, und das, was dabei als reducirtes Eisen erhalten wurde, liefs bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure noch einen erheblichen Rückstand von Oxyd. Ich mufste ein weniger bequemes aber sichereres Verfahren zur Analyse vorziehen, welches darin besteht, die ganze Masse zu Sesquioxyd umzuwandeln.

in Chlorwasserstoffsäure niemals eine bemerkbare Menge Wasserstoff erhalten.

Die für dieses Oxyd gefundene Zusammensetzung entspricht sehr genau dem Aequivalentverhältnifs Fe_4O_5, nach welchem sich 73,7 pC. Eisen und 26,3 pC. Sauerstoff berechnen *). Die Verbindung $2FeO, Fe_2O_3$ könnte einem zweifach-basischen Salze verglichen werden.

Wenn man die Reihe aller der Oxyde dargestellt haben wird, die bei allen Temperaturen von 200° bis zu 1600° erhalten werden, so wird es Interesse bieten, für sie die Zusammensetzung, die Dichtigkeit und endlich die Verbindungswärme zu untersuchen, welche sie bei der Einwirkung einer und derselben Säure, der Chlorwasserstoffsäure z. B., ergeben.

Wenn alle diese Oxyde dieselbe Zusammensetzung hätten, alle z. B. magnetisches Oxyd wären, so würden sie vermuthlich in der Art unter einander verschieden sein, wie es die von Mitscherlich, Dumas, Ch. Sainte-Claire Deville, Favre u. Silbermann, Berthelot und anderen Chemikern untersuchten verschiedenen Modificationen des Schwefels sind; sie würden wahre isomere Substanzen sein, vielleicht in unendlich grofser Anzahl, deren physikalische Eigenschaften in stetiger Weise sich ändern würden, von denen der bei 200° bis zu denen der bei 1600° entstandenen Verbindung.

Wenn alle diese Oxyde nicht dieselbe Zusammensetzung besäfsen sondern diese successive durch die Formeln $3FeO, Fe_2O_3$, $2FeO, Fe_2O_3$, FeO, Fe_2O_3 ausgedrückt wäre, so ist

*) Ich kann nicht dafür einstehen, dafs das in meine Apparate gebrachte Eisen nicht, selbst nach langem Behandeln mit Wasserstoff, Spuren von magnetischem Oxyd enthalten habe. Die analysirte Substanz war theilweise bei 360° mittelst Wasserdampf oxydirt worden, bevor sie bei 440° vollständig oxydirt wurde.

es wahrscheinlich, dafs die Bildung derselben eine sprungweise stattfindende wäre. Es wäre dann zu ermitteln, zwischen welchen bestimmten Temperaturgrenzen jedes zu erhalten wäre, und diese Untersuchung würde von dem Gesichtspunkte der allgemeinen Chemie aus Wichtigkeit haben und einem jüngeren Chemiker einen vortrefflichen Gegenstand abgeben, sich in derartigen genaueren Forschungen zu versuchen.

Zusammenfassung und Schlufsfolgerungen. — Ich habe ein Verfahren angegeben, um Vorgänge zu vergleichen, welche sich bisher jeder Messung entzogen haben und die man bis jetzt unter Zuziehung nur eingebildeter Kräfte erklärt hat.

Bei Anwendung dieses Verfahrens auf die Oxydation des Eisens durch das Wasser habe ich erkannt :

1) Dafs die Zunahme der Tension des Wasserstoffs, welcher bei Einwirkung des Eisens auf das Wasser frei wird, eine stetige ist, wenn man die Tension des Wasserdampfes in progressiver Weise sich ändern läfst, ohne die Temperatur des Eisens sich ändern zu lassen ;

2) dafs die Tension des Wasserstoffs, welche einer unveränderlichen Tension des Wasserdampfes entspricht, in stetiger Weise abnimmt, wenn die Temperatur progressiv steigt ;

3) dafs dieselben Gesetze zu beobachten sind bei dem umgekehrten Vorgange der Reduction des Eisenoxyds durch den Wasserstoff.

Diese Resultate sind eines sehr einfachen mathematischen Ausdruckes fähig, welchen ich entwickeln werde, wenn ich eine zur Bestimmung der darin enthaltenen Constanten mit einiger Genauigkeit genügend grofse Anzahl von Versuchen ausgeführt habe.

Es läfst sich daraus schliefsen, dafs man für die Einwirkungen gewisser Metalle numerische Beziehungen wird feststellen können, welche gegründet sind auf die Tensionen des durch Zersetzung des Wassers unter angemessen gewählten Bedingungen der Temperatur, des Druckes und selbst chemischer Reactionen erhaltenen Wasserstoffs.

So wird man die, numerisch bestimmten Einwirkungen vergleichen können, welche das Eisen, das Kupfer und selbst das Platin auf das Wasser ausüben. Ich habe nämlich gefunden, dafs das letztere Metall das Wasser mit einer sehr grofsen Leichtigkeit unter den folgenden Umständen zersetzen kann: wenn man unterhalb der Dunkelrothglühhitze einen Strom von Wasserdampf über ein Gemenge von Platinschwamm und Cyankalium leitet, so entwickelt sich viel Wasserstoff und es bildet sish unter anderen Producten eine grofse Menge Platinkaliumcyanür.

Von der Ueberzeugung geleitet, dafs alle auf Zustandsänderung beruhenden Erscheinungen: Verbindung, Zersetzung, Uebergang in den starren, den flüssigen oder den gasförmigen Zustand, welche alle von einer Entwickelung oder einer Absorption von latenter Wärme begleitet sind, unter sich durch eine gemeinsame Ursache verknüpft sind, deren Wirkungen wir aufzusuchen und zu messen haben, — von der Ueberzeugung auch geleitet, dafs die Feststellung der Analogieen der sicherste Weg ist, nicht um zu der Erkenntnifs der Grundwahrheiten wirklich zu gelangen, aber doch um sich dieser Erkenntnifs ohne Gefahr für die Wissenschaft zu nähern, — habe ich, ohne irgend eine Hypothese zu machen, die von mir erlangten Resultate den Erscheinungen der Hygrometrie verglichen. Diese Methode schliefst die absoluten Theorieen aus; aber sie eröffnet, durch das inductive Verfahren, neuen Versuchen die Bahn; und da die Analogieen selbst die Differenzen, welche vorauszusehen sind, anzeigen, so läfst

sie der Analyse und der Kritik freies Spiel, welche dann Nichts zu zerstören, aber Alles zu discutiren, festzustellen und zu vervollkommnen hat.

Ueber Gewinnung und Zusammensetzung des Hyoscyamins;

von *H. Hoehn* und *E. Reichardt.*

Hoehn hat schon früher Untersuchungen über das Hyoscyamin unter Leitung von H. Ludwig ausgeführt und im Arch. der Pharmacie *) veröffentlicht. Die dort gegebenen Resultate, namentlich hinsichtlich des Goldsalzes und des reinen Alkaloïdes, stimmen nicht untereinander, so dafs es nahe lag, anzunehmen, das in so kleinen Mengen gewinnbare Alkaloïd sei noch nicht rein erhalten worden oder sonstige Zersetzungen wären eingetreten. Es gelang damals ferner, das Hyoscyamin zu spalten. Als nunmehriger Assistent bei E. Reichardt nahm Hoehn deshalb diese Untersuchungen von Neuem auf, und es wurden folgende Resultate erhalten.

Darstellung des Hyoscyamins.

Die Angabe der Darstellung ist wegen der äufserst geringen Ausbeute an Alkaloïd von Wichtigkeit; zur Bearbeitung waren 20 Pfd. Bilsenkrautsamen aus Ungarn bezogen worden. Da bei der früheren Darstellung der bedeutende Oelgehalt die Gewinnung wesentlich hinderte, das Oel selbst auch alkaloïdhaltig befunden worden war, so wurde der

*) Bd. CXLI, S. 215 ff., 1870.

Samen zuerst mit Aether durch dreimalige Extraction vom Oel befreit; zur Bestimmung des Oelgehaltes diente eine kleinere Menge Material.

200 Grm. Samen gaben 52,0 fettes Oel = 26,0 pC.

Da das schwefelsaure Hyoscyamin leicht in Alkohol löslich ist, wurde der entölte Samen mittelst 80 proc. Alkohol, welcher mit Schwefelsäure schwach angesäuert war, wiederholt behandelt, nach längerer Einwirkung des zuerst verwendeten Alkohols mit den folgenden Partieen den Samen völlig auslaugend. Die alkoholischen Flüssigkeiten trennte man zunächst durch Destillation vom Weingeist; der noch wenig Alkohol enthaltende Destillationsrückstand wurde sodann im Wasserbade vollständig davon befreit. Während der Destillation trübte sich allmälig der wässeriger werdende Rückstand durch sich abscheidende harzige Theile; endlich, nach völliger Entfernung des Alkohols, hinterblieb eine klare Flüssigkeit, welche filtrirt wurde, um die abgeschiedenen harzigen Theile zu beseitigen. Um sodann das Alkaloïd sofort möglichst rein zu erhalten, wurde die Fällung desselben durch Gerbsäure ausgeführt. Das oben erhaltene schwefelsaure wässerige Filtrat wurde deshalb mit Natron fast neutralisirt, um das Uebermafs der Schwefelsäure zu beseitigen, und nun Gerbsäurelösung bis zur vollständigen Fällung zugefügt; jedoch ist ein starker Ueberschufs der Gerbsäure zu vermeiden. Der Niederschlag wurde hierauf abfiltrirt, gut ausgewaschen und auf porösen Thonplatten von der gröfsten Menge Wasser befreit, sodann der noch feuchte Rückstand mit einem Uebermafs von Kalkhydrat vermengt der wiederholten Behandlung mit starkem Weingeist unterworfen, bis keine bemerkenswerthe Aufnahme mehr stattfand. Die alkoholischen Flüssigkeiten wurden nochmals mit Schwefelsäure *schwach* angesäuert, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand zuerst noch sauer mit Aether wiederholt geschüttelt, um vorhandene

fettige und färbende Theile zu beseitigen, endlich mit Natron im Uebermafs versetzt und nunmehr durch erneutes Schütteln mit Aether — zwei- bis dreimal genügte — das Alkaloid in letzterem gelöst. Die ätherische Lösung wurde noch einigemale mit Wasser geschüttelt und sodann getrennt der Destillation unterworfen; das Hyoscyamin hinterblieb völlig rein, als fast farblose ölartige Flüssigkeit, welche bei längerem Stehen über Schwefelsäure erstarrte. Die Menge betrug 2,8 Grm.

Nach der früher erhaltenen Ausbeute war dieſs zu wenig und wurden deshalb die Filtrate vom gerbsauren Niederschlage verdunstet, bis auf wenig Rückstand, mit Alkali übersättigt und sofort mit Aether ausgeschüttelt, wodurch noch fast 1,5 Grm. Alkaloid erhalten wurden.

Das fette Oel enthielt nach früherer Erfahrung auch Alkaloid; es wurde deshalb wiederholt mit schwefelsaurem Wasser geschüttelt, letzteres ziemlich weit eingedunstet, dann mit Alkali übersättigt und ebenfalls durch Aether vom Alkaloid befreit. Die Ausbeute hierbei betrug circa 0,3 Grm.; die hierauf vereinten Mengen Hyoscyamin wogen 4,53 Grm. = 0,0453 pC. des Samens. Die von Hoehn bei früheren Darstellungen erzielte Ausbeute betrug 0,046 bis 0,060 pC. etwas weniger reines Alkaloid.

Die Anwendung der Gerbsäure als Fällungsmittel geschah, um möglichst reines Alkaloid zu erhalten, und namentlich auch, um mögliche Zersetzungen desselben zu verhindern. Die Reinheit des Productes liefs Nichts zu wünschen übrig; dagegen war die Fällung durch Gerbsäure unvollständig, und es würde sich bei der Darstellung im Grofsen vielleicht empfehlen, die ersten schwefelsäurehaltenden Destillationsrückstände von der directen Behandlung der Samen mit angesäuertem Alkohol, nach Entfernung der sich abscheidenden harzigen Theile, mit Kalk oder Alkali nicht vollständig zu

neutralisiren, dann fast zur Trockne zu verdunsten und dann mit einem Uebermafs von Kalk versetzt sofort der Behandlung mit Alkohol oder direct mit Aether zu unterwerfen, die Anwendung der Gerbsäure aber zu unterlassen.

Hyoscyamin.

Nach Entfernung des Aethers hinterblieb das Hyoscyamin als eine ölig-dicke farblose Flüssigkeit; welche erst nach längerem Stehen krystallinisch erstarrte. Das fest gewordene Alkaloïd ist weich, wie Wachs, und zeigt warzenähnliche Krystallgruppen; es schmilzt bei 90° C. Es löst sich leicht in Weingeist, Aether, Chloroform, Benzin, sehr leicht in Wasser und erweitert sehr stark die Pupille des Auges.

Die wässerige Lösung des Hyoscyamins reagirt stark alkalisch, giebt in concentrirtem Zustande mit Alkalien gefällt Niederschläge. Jodwasser bewirkt kermesbraune Fällung, Gerbsäure auch bei starker Verdünnung weifsflockigen Niederschlag, Quecksilberchlorid weifse Fällung, Goldchlorid gelbbraune, im Uebermafs leicht löslich; bei längerem Stehen scheint sich der Goldniederschlag zu zersetzen und es treten deutliche Krystalle der später zu beschreibenden Hyoscinsäure auf. Platinchlorid schlägt das Hyoscyamin nieder, sehr bald zu weicher Masse sich zusammenballend.

Behandelt man aus ätherischer Lösung abgeschiedenes Hyoscyamin mit Benzin, so hinterbleibt immer ein Theil syrupartig, als ob vorhandene Feuchtigkeit der vollständigen Lösung in Benzin entgegenträte. Die Benzinlösung giebt auch in weit kürzerer Zeit nach dem Eindunsten festes Alkaloïd, so dafs die zuerst auftretende syrupartige Modification des Hyoscyamins wohl ein Hydrat repräsentiren dürfte.

Beim Erhitzen des Hyoscyamins tritt zuerst der eigenthümliche, äufserst narcotische Geruch des Alkaloïdes auf,

sehr bald und in kleinsten Mengen noch bemerkbar deutlicher Geruch nach Benzoyl- oder Salicylverbindungen.

I. 0,2120 Grm. bei 80 bis 90° C. getrocknetes Hyoscyamin gaben mit Natronkalk geglüht u. s. w. 0,076 Pt = 5,09 pC. N.

II. 0,1510 Grm. gaben 0,0537 Pt = 5,05 pC. N.

III. 0,2450 Grm. Hyoscyamin mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,6050 CO^2 und 0,2010 HO = 67,35 pC. C und 9,12 pC. H.

IV. 0,1970 Grm. Substanz gaben 0,4860 CO^2 und 0,1590 HO = 67,5 pC. C und 8,9 pC. H.

V. 0,2070 Grm. gaben 0,5145 CO^2 und 0,1680 HO = 67,83 pC. C und 9,03 pC. H.

	gefunden					berechnet	
	I.	II.	III.	IV.	V.		
C	—	—	67,4	67,5	67,8	C^{30}	67,9
H	—	—	9,1	8,9	9,0	H^{23}	8,7
N	5,1	5,1	—	—	—	N	5,3
						O^6	18,1.

Die empirische Formel des Hyoscyamins würde demnach $C^{30}H^{23}NO^6$ sein.

Platinsalz. — Die salzsaure Lösung des Alkaloïdes giebt mit Platinchlorid einen sich sehr bald harzig zusammenballenden Niederschlag, welcher mit Wasser abgewaschen werden kann, in Alkohol sehr leicht löslich ist und nach Verdunsten des letzteren und Trocknen bei 100° C. der Untersuchung unterworfen wurde.

I. 0,1825 Grm. Platinsalz gaben 0,0382 Pt = 20,93 pC.

II. 0,1280 Grm. gaben 0,0270 Pt = 21,09 pC.

III. 0,3370 Grm. gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,4730 CO^2 und 0,1615 HO = 38,27 pC. C und 5,34 pC. H.

Aus der gefundenen Menge Platin berechnet sich der Stickstoff zu 2,98 pC., das Chlor zu 22,65 pC.

	gefunden				berechnet	
	I.	II.	III.			
Pt	20,9	21,1	—	—	Pt	20,95
Cl	—	—	—	22,65	Cl^3	22,60
C	—	—	38,3	—	C^{30}	38,20
H	—	—	5,3	—	H^{24}	5,09
N	—	—	—	2,98	N	2,97
O	—	—	—	—	O^6	10,19.

Die Zusammensetzung des Platinsalzes = $C^{30}H^{23}NO^6$, HCl + $PtCl^2$ bestätigt demnach die oben erhaltene Formel des Alkaloïdes.

Beim Glühen des Platinsalzes entwickelte sich stets der schon oben berührte characteristische Geruch nach Benzoyl- oder Salicylverbindungen.

Schwefelsaures Hyoscyamin, $C^{30}H^{23}NO^6$, HO, SO^3 + 4 HO. — Durch fast vollständige Neutralisation des Alkaloïdes mit Schwefelsäure erhalten krystallisirt die Verbindung nach längerem Stehen über Schwefelsäure oder aus alkoholischer Lösung in strahlig gruppirten weifsen glänzenden Nadeln, welche sich ohne Zersetzung bis 110° C. erhitzen lassen.

0,1830 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei dem Trocknen im Luftstrom bei 70° C. 0,0095 Wasser, bei 100 bis 105° C. noch weitere 0,0050 und bei 110° C. noch 0,0025, in Summa 0,0170 Grm. = 9,3 pC.

Die Formel $C^{30}H^{23}NO^6$, HO, SO^3 + 4 HO verlangt für 4 At. Wasser 10,28 pC., welche demnach bei 110° C. fast ohne Zersetzung entwichen waren; weitere Erhitzung ergab Zersetzungserscheinungen.

Der Trockenverlust bei 70° C. beträgt 5,19 pC., bei 100 bis 105° C. 7,93 pC.; 2 Atome Wasser entsprechen bei gegebener Formel 5,14 pC., 3 Atome 7,81 pC., so dafs man das Austreten dieser Wassermengen in äquivalenten Mengen sehr gut verfolgen kann.

Der obige Trockenrückstand ergab bei der Bestimmung der Schwefelsäure 0,0607 BaO, SO^3 = 11,4 pC. SO^3, oder 12,57 pC. für das entwässerte Salz.

$C^{30}H^{24}NO^7$, SO^3 + 4 HO enthält 11,43 pC. SO^3 und $C^{30}H^{24}NO^7$, SO^3 12,74 pC.

0,185 Grm. schwefelsaures Hyoscyamin gaben 0,0608 BaO, SO^3 = 11,28 pC. SO^3.

Hyoscyaminchlorid, $C^{30}H^{25}NO^6$, HCl + 4 HO. — Das salzsaure Hyoscyamin krystallisirt keineswegs so leicht, wie

das schwefelsaure Salz; es wurde bei dem Eintrocknen mehr als salzähnliche Masse erhalten.

0,246 Grm. gaben 0,1048 AgCl = 10,54 pC. Cl.

Die obige Formel mit 4 At. Wasser verlangt 10,52 pC.

Diese übereinstimmenden Resultate geben für das Hyoscyamin die Formel $C^{30}H^{23}NO^6$, die früheren Untersuchungen von Hoehn führten zu $C^{36}H^{29}N^2O^7$, so dafs wahrscheinlich noch ein anderer stickstoffreicherer Körper beigemengt war; das damals dargestellte Goldsalz des Hyoscyamins führte zu der Formel $C^{18}H^{20}NO^6$, HCl, $AuCl^3$, jedenfalls also völlig verschieden von der zu gleicher Zeit erhaltenen Formel des noch unreinen Hyoscyamins. Bemerkt wurde in dieser Arbeit schon oben, dafs das Goldsalz, bei mikroscopischer Prüfung leicht sichtbar, sich zersetzt und die strahligen Krystalle der Hyoscinsäure bald auftreten.

Spaltung des Hyoscyamins.

Dieselbe wurde von Hoehn gleichfalls schon früher ausgeführt und die dabei auftretende Säure einer Untersuchung unterworfen; jedoch war die Menge sehr gering und war damals zur Zersetzung starke Kalilauge verwendet worden, welche sehr leicht weitergreifende Umsetzung hervorrufen kann.

Analog dem Verfahren von Kraut bei Zerlegung des Atropins wurde jetzt Barytwasser gebraucht, welches sich auch wegen der weit leichteren und vollständigen Beseitigung des Baryts empfiehlt. Circa 0,9 Grm. Hyoscyamin wurden mit gesättigtem Barytwasser mehrere Stunden gekocht und das übergehende Destillat aufgefangen; dasselbe roch wenig narcotisch und reagirte schwach alkalisch. Bereits nach einer Stunde war sämmtliches Hyoscyamin, welches zuerst ölig auf der Flüssigkeit schwamm, verschwunden.

Der Baryt wurde nach dem Erkalten der Flüssigkeit durch Einleiten von Kohlensäure entfernt und das Filtrat verdunstet, wobei eine amorphe, wenig gelblich gefärbte Masse hinterblieb. Dieselbe wurde mit wenig Wasser und etwas Salzsäure versetzt und mehrmals mit Aether ausgeschüttelt; nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine stark saure syrupdicke Flüssigkeit von intensivem, der Benzoësäure ähnlichem, jedoch nicht völlig gleichem Geruch. Sehr bald trat über Schwefelsäure Krystallisation ein, so dafs die ganze Masse in langen, zu Büscheln gruppirten, stark glänzenden Nadeln erstarrte. Die Menge derselben betrug circa 0,5 Grm. Die Spaltung geht also völlig analog der des Atropins vor sich, und nennen wir die Producte Hyoscin und Hyoscinsäure.

Hyoscinsäure.

Diese so eben der Gewinnung nach beschriebene Säure war von Hoehn schon früher erhalten worden und ergab damals einen Schmelzpunkt von 98 bis 100° C., eine reinere Probe 100 bis 103°; die jetzt unmittelbar völlig rein gewonnene besafs einen Schmelzpunkt von 104 bis 105° C. Vorsichtig erhitzt läfst sich die Hyoscinsäure zum Theil unzersetzt sublimiren, wobei dann der, roher Benzoësäure ähnliche Geruch auftritt, welcher sich auch bei stärkerem Erhitzen des Hyoscyamins zeigt; die Dämpfe der Säure reizen zum Husten.

In Alkohol und Aether ist die Hyoscinsäure leicht löslich, auch in heifsem Wasser, scheidet sich jedoch beim Erkalten grofsentheils wieder aus.

I. 0,1310 Grm. Säure im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0,3125 CO^2 und 0,076 HO = 65,06 pC. C und 6,44 pC. H.

II. 0,1290 Grm. Säure gaben 0,3080 CO^2 und 0,0755 HO = 65,15 pC. C und 6,52 pC. H.

	gefunden			berechnet	
	I.	II.			
C	65,1	65,1	C^{18}	65,13	
H	6,4	6,5	H^{10}	6,03	
			O^6	28,84.	

Durch Neutralisation mit Baryt wurden nach dem Eindunsten der Lösung warzenähnliche Büschel kleiner spiefsiger Krystalle erhalten. Das völlig neutrale Salz ergab:

I. 0,1850 Grm. bei 100° getrocknetes Barytsalz verloren beim Erhitzen bis 150 bis 160° C. 0,0060 HO = 3,25 pC.

II. Die Bestimmung des Baryts aus derselben Menge Salz ergab 0,0854 Grm. BaO, SO^3 = 30,3 pC. BaO.

Die Formel $BaO, C^{18}H^9O^5 + 2\,HO$ verlangt 30,42 pC. BaO, und 2 At. Wasser entsprechen 3,32 pC., welche demnach durch das Erhitzen des Salzes bis 160° C. ausgetrieben worden waren.

Die Formel der Säure würde demnach $C^{18}H^{10}O^6$ oder nach dem Barytsalze $C^{18}H^9O^5 + HO$ sein.

Kraut fand für die Atropasäure die Zusammensetzung $C^{18}H^8O^4$, isomer der Zimmtsäure; der Schmelzpunkt der Atropasäure wurde bei 106,5° C. beobachtet.

Die Hyoscinsäure schmilzt bei 104 bis 105° C.; sie verlor selbst bei 120 bis 130° C. nur wenig Feuchtigkeit, welche 1 bis 1,3 pC. betrug und in den Analysen auch Ausdruck findet. Die Hyoscinsäure ist isomer der Phloretinsäure, welche nach Hlasiwetz erst bei 128 bis 130° C. schmilzt und sodann wieder krystallinisch erstarrt. Die Phloretinsäure ist zweibasisch und beobachtete Hlasiwetz zwei Barytsalze, $2\,BaO, C^{18}H^8O^4 + 5\,HO$ und $BaO, C^{18}H^9O^5 = BaO, HO, C^{18}H^8O^4$. Weitere Untersuchungen der Hyoscinsäure werden über das etwaige analoge Verhalten erst Aufschlufs geben.

Die Phloretinsäure löst sich weit leichter in Wasser und krystallisirt daraus in langen spröden Säulen (Hlasiwetz);

die Hyoscinsäure verhält sich mehr ähnlich der Zimmt- und Atropasäure.

Mit Ammoniak neutralisirt krystallisirt beim Verdunsten eine sauer reagirende Masse, in den Formen der reinen Hyoscinsäure sehr ähnlich; wiederum analog den Beobachtungen von Kraut bei der Atropasäure.

Essigsaures Bleioxyd fällt Hyoscinsäure grofsflockig, weifs, in Essigsäure langsam löslich; salpetersaures Silberoxyd giebt einen weifsen flockigen Niederschlag.

Hyoscin.

Das bei der Einwirkung von Barytwasser auf Hyoscyamin erhaltene Destillat reagirte schwach alkalisch; es wurde mit wenig Salzsäure verdunstet, wobei ein geringer Rückstand blieb, welcher in Alkohol gelöst mit Platinchlorid Spuren von Platinsalmiak gab, das alkoholische Filtrat aber beim Verdunsten schöne grofse Tafeln und säulenförmige Krystalle eines Platindoppelsalzes ausschied. Die Menge war zu gering und nur ein Beweis, dafs mit den Dämpfen ein kleiner Theil der gebildeten Base übergegangen war.

Die Hyoscinsäure war aus dem mit Salzsäure versetzten Rückstand der Einwirkung des Baryts auf Hyoscyamin durch Schütteln mit Aether entnommen worden; nunmehr wurde der in Aether unlösliche Theil in Wasser gelöst, die Salzsäure durch Schütteln mit frisch gefälltem Silberoxyd entfernt und das Filtrat verdunstet. Da sich hierbei noch etwas Baryt abschied (nach früherer Angabe durch Kohlensäure entfernt), wurde der Rückstand in Alkohol aufgenommen und durch nochmalige Einwirkung von Kohlensäure derselbe vollständig gefällt. Nach Eindampfen des Filtrats hinterblieb eine stark narcotisch riechende ölige Flüssigkeit von starker alkalischer Reaction, über Schwefelsäure krystallinisch erstarrend: das Hyoscin. Die Menge betrug circa 0,3 Grm.

Mit Salzsäure neutralisirt wurde ein leicht zerfliefsliches, in feinen Nadeln krystallisirendes Salz erhalten, welches behufs der weiteren Untersuchung sofort durch Platinchlorid in das Doppelsalz überführt wurde. Das Hyoscinplatinchlorid ist sehr leicht löslich in Wasser, auch in Weingeist löslich, fast unlöslich in absolutem Alkohol, und krystallisirt in schön ausgebildeten rhombischen Tafeln.

I. 0,2700 Grm. des bei 100° C. getrockneten Hyoscinchlorids gaben 0,2840 AgCl = 26,02 pC. Chlor.

II. 0,0936 Grm. Platindoppelsalz bei 100° C. getrocknet gaben 0,0305 Pt = 32,59 pC.

III. 0,0688 Grm. desselben Salzes gaben 0,0221 Pt = 32,12 pC.

IV. 0,3490 Grm. gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,3040 CO^2 und 0,1480 HO = 23,75 pC. C und 4,7 pC. H.

Aus der gefundenen Menge Platin berechnet sich der Stickstoff zu 4,61 pC. und 4,59 pC., das Chlor zu 35,05 und 34,81 pC.

gefunden				berechnet	
	II.	III.	IV.		
Pt	32,59	32,12	—	Pt	32,38
C	—	—	23,75	C^{12}	23,60
H	—	—	4,70	H^{14}	4,59
N	(4,61	4,59)	—	N	4,58
Cl	(35,05	34,81)	—	Cl^2	34,90.

Demnach wäre die Formel des Hyoscinplatinchlorids $= C^{12}H^{13}N, HCl + PtCl^2$, diejenige des Hyoscins $= C^{12}H^{13}N$. Das Hyoscinchlorid, gemäfs diesen Formeln $= C^{12}H^{14}NCl$, verlangt 26,2 pC. Cl, gefunden wurden 26,02 pC.

Genauere Ermittelungen der Eigenthümlichkeiten des Hyoscins müssen für später und für mehr Material vorbehalten bleiben. Erwärmt man Hyoscinplatinchlorid mit concentrirter Kali- oder Natronlauge, so treten sehr bedeutend alkalisch reagirende Dämpfe auf. Die Abwesenheit des Sauerstoffs in dem Spaltungsproducte deutet nach den flüchtigen destillirbaren Alkaloïden hin.

W. Lossen beobachtete die ganz gleiche Spaltung des Atropins mit Salzsäure wie mit Baryt, und die freiwillige Zerlegung des Goldsalzes vom Hyoscyamin, wo dann sehr deutlich die charakteristischen Krystalle der Hyoscinsäure beobachtet wurden, läfst auf gleiches Verhalten schliefsen.

Die Zerlegung des Hyoscyamins ist nach den besprochenen Producten folgende:

Hydcyamin	$C^{36}H^{23}NO^6$	zerfällt in
Hyoscinsäure	$C^{18}H^{10}O^6$	und
Hyoscin	$C^{18}H^{13}N$	
	$C^{36}H^{23}NO^6$.	

0,9 Grm. Hyoscyamin müfsten nach Rechnung 0,560 Grm. Hyoscinsäure und 0,34 Grm. Hyoscin liefern; erhalten wurden circa 0,5 Grm. Säure und 0,3 Grm. Base. Bei der ersten Spaltung des Alkaloides durch Hoehn erhielt Derselbe aus 0,4 Grm. 0,240 Grm. Säure; die Berechnung erfordert 0,249 Grm.

Jena, im November 1870.

Ueber die Einwirkung des Phenols auf Ammoniak;

von *M. Berthelot*.*)

Man lehrt im Allgemeinen, dafs das ammoniakalische Phenol sich bei hoher Temperatur zu Anilin umwandele:

$$C_{12}H_6O_2 + NH_3 = C_{12}H_7N + H_2O_2.$$

Da mir einige Zweifel an der Richtigkeit dieser Reaction aufgestofsen waren, habe ich geschmolzenes Phenol mit

*) Bulletin de la société chimique de Paris, n. s., XIII, 314.

Ammoniakgas gesättigt und das Gemische in einem zugeschmolzenen Rohre 24 Stunden hindurch auf 280° erhitzt. Der Inhalt des Rohres wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, der wässerige Theil decantirt, filtrirt, zur Beseitigung der letzten Spuren Phenol mit Aether geschüttelt, decantirt und abermals filtrirt. — Zu dieser wässerigen Flüssigkeit, welche das Anilin enthalten mufste, habe ich einen Uebersehufs von Kali gesetzt und sie dann wiederum mit Aether geschüttelt. Der letztere ergab bei Behandlung mit einer wässerigen Lösung von Chlorkalk eine schwache violette Färbung. — Ich habe übrigens mich davon überzeugt, dafs das ursprüngliche ammoniakalische Phenol, derselben Reihe von Behandlungen unterworfen, keine Reaction auf Anilin gab. Aber man brauchte nur ein oder zwei Tausendtheile Anilin zuzusetzen, um an dem Ende der Behandlung eine dunkelere Färbung zu erhalten, als die, welche das auf 280° erhitzt gewesene ammoniakalische Phenol ergab.

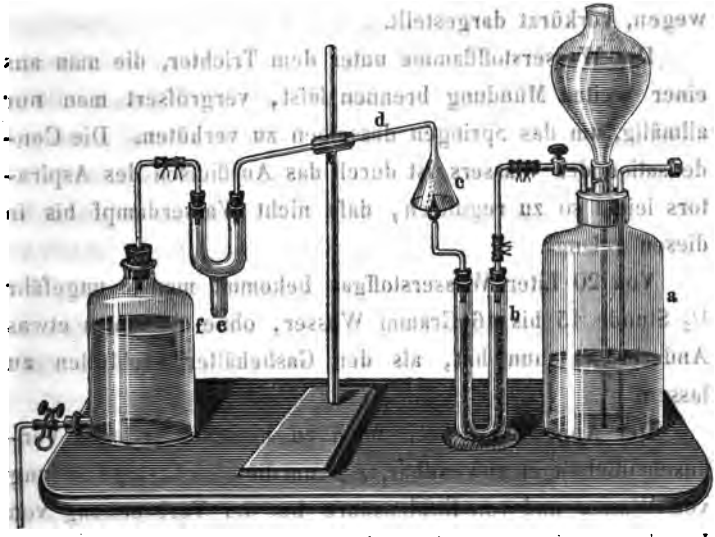
Ich habe den Versuch wiederholt und nun auf 360° erhitzt; die schliefslich erhaltene Färbung war kaum deutlicher als bei dem vorhergehenden Versuch.

Das Phenol ergab auch keine Spur Anilin, als es mit chlorwasserstoffsaurem oder mit jodwasserstoffsaurem Ammoniak gemischt während mehrerer Stunden auf 360° erhitzt wurde.

Es geht aus diesen Beobachtungen hervor, dafs das ammoniakalische Phenol sich weder bei 280 noch bei 360° zu Anilin umwandelt; aber es liefert eine kaum bestimmbare Menge dieser Base, sei es in Folge einer Verunreinigung, sei es auf Grund einer secundären Reaction.

Umgekehrt lieferte das Anilin bei 20stündigem Erhitzen mit 10 Theilen Wasser auf 310° keine Spur Phenol.

Apparat zur Wasserbildung.



Die Einrichtung dieses Apparates, vermittelst dessen sich den Anfängern die Bildung des Wassers bei der Verbrennung von Wasserstoffgas sehr anschaulich zeigen läfst, bedarf nur weniger Worte zur Erklärung:

a ist ein Gasbehälter, am Besten von Glas,

b ein Chlorcalciumrohr,

c ein Trichter von Glas von 6 bis 8 Centimeter Mündung, angeschmolzen an

d ein Rohr von ungefähr 1 Centimeter Durchmesser und $^3/_4$ bis 1 Meter Länge, mündend in

e bestimmt zur Aufnahme des gebildeten Wassers,

f ein Aspirator, der auch zweckmäfsig aus einem Schwefelsäure-Ballon mit einem mit Quetschhahn versehenen Heberrohr bestehen kann.

Statt der kleinen Vorlage e kann man auch ein kurzes Rohr mit doppelt durchbohrtem Kork anwenden, sowie auch

der Trichter, statt an das Rohr d angelöthet zu sein, vermittelst eines Korks in dasselbe befestigt werden kann. — In der Abbildung sind alle Röhrenleitungen, des Raumes wegen, verkürzt dargestellt.

Die Wasserstoffflamme unter dem Trichter, die man aus einer weiten Mündung brennen läfst, vergröfsert man nur allmälig, um das Springen desselben zu verhüten. Die Condensation des Wassers ist durch das Ausfliefsen des Aspirators leicht so zu reguliren, dafs nicht Wasserdampf bis in diesen gelangt.

Von 20 Liter Wasserstoffgas bekommt man in ungefähr $^1/_2$ Stunde 15 bis 16 Gramm Wasser, ohne dafs man etwas Anderes zu thun hat, als den Gasbehälter nachfüllen zu lassen.

Der Apparat ist auch noch zu manchen anderen Veranschaulichungen anwendbar, z. B. um die gleichzeitige Bildung von Wasser und von Kohlensäure bei der Verbrennung von Leuchtgas oder einer Stearinkerze zu zeigen. Man schaltet dann zwischen e und f eine Flasche voll Kalkwasser ein, in welches das Ableitungsrohr von e bis auf den Boden taucht, und läfst unter dem Trichter eine Gasflamme oder eine Stearinkerze brennen.

Eben so einfach läfst sich damit die Verbrennung von Kohlenoxydgas zu Kohlensäure zeigen. Statt des Rohrs e wird dann eine grofse Flasche voll Kalkwasser eingesetzt; und statt des Chlorcalciumrohrs kann man eine zweite Flasche voll Kalkwasser einsetzen, um zu zeigen, dafs das Kohlenoxydgas frei von Kohlensäure ist. *W.*

Umwandlung des Chlorals zu Aldehyd, durch umgekehrte Substitution;

von *J. Persoze* *).

Die Umwandlung der Chloressigsäuren zu gewöhnlicher Essigsäure, welche Melsens erhalten hat, indem er mittelst Natriumamalgam Wasserstoff an die Stelle des Chlors dieser Verbindungen einführte, liefs mich denken, dafs es möglich sein werde, ein ähnliches Resultat mit dem Chloral $C_4HCl_3O_2$ zu erhalten und dasselbe in dieser Weise zu Aldehyd $C_4H_4O_2$ umzuwandeln, von welcher typischen Verbindung sich die erstere abzuleiten scheint.

Diese Umwandlung kann nicht in einer alkalischen Flüssigkeit vor sich gehen; es ist nämlich bekannt, wie energisch die Alkalien das wässerige Chloral zu Chloroform und Ameisensäure umwandeln. Aber sie geht mit gröfster Leichtigkeit bei Anwendung von Zink in einer sauren Flüssigkeit vor sich. Man braucht nur etwas Zinkspäne in eine, mittelst Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuerte Lösung von Chloralhydrat zu bringen, um bald den Geruch des Aldehyds wahrzunehmen. Operirt man in einer Retorte, welche mit einer mittelst Eis gut abgekühlten Vorlage versehen ist, und beachtet man, die Säure nur in sehr kleinen Mengen nach und nach zuzusetzen, während der Bauch der Retorte gegen 50° erwärmt ist, so läfst sich eine hinlänglich grofse Menge Aldehyd hervorbringen, dafs man es rectificiren und so viel Aldehyd-Ammoniak darstellen kann, um alle Eigenschaften, welche bezüglich der Natur desselben keinen Zweifel lassen, nachweisen zu können. Aufser dem Aldehyd, entsteht unter diesen Umständen eine beträchtliche Menge der mit dem

*) Compt. rend. LXXI, 227.

Aldehyd polymeren Verbindungen, und namentlich Paraldehyd, welches auf der destillirten Flüssigkeit als ölige Schichte aufschwimmt.

Dieser Versuch zeigt, dafs das Chloral $C_4HCl_3O_2$ allerdings von dem Aldehyd $C_4H_4O_2$ derivirt, welches es durch umgekehrte Substitution regenerirt, eben so wie das mit dem Chloral isomere Dichloracetylchlorür $C_4HCl_2O_2Cl$ von der Essigsäure derivirt, weil das letztere, wenn in Wasser mit Natriumamalgam behandelt, sich zu Essigsäure $C_4H_4O_4$ umwandelt.

Ich habe aufserdem die Verbindung des Ammoniaks mit dem wasserfreien Chloral, $C_4HCl_3O_2$, NH_3, oder das dreifach-gechlorte Aldehyd-Ammoniak dargestellt, welche Verbindung dem Aldehyd-Ammoniak, $C_4H_4O_2$, NH_3, ganz vergleichbar ist.

Diese Verbindung wird in der Art erhalten, dafs man ganz langsam trockenes Ammoniakgas in ein Gefäfs treten läfst, welches eine sehr kleine Menge gut abgekühltes wasserfreies Chloral enthält. Sie ist ein weifser, schmelzbarer und flüchtiger Körper; ihr Geruch ist dem des Aldehyd-Ammoniaks vergleichbar; bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure giebt sie wieder wasserfreies Chloral unter Bildung von schwefelsaurem Ammoniak; endlich wird sie durch Wasser zu Chloroform und ameisensaurem Ammoniak zersetzt.

Wenn man behufs der Darstellung dieser Verbindung mit Mengen von Chloral operirt, welche mehr als 2 bis 3 Grm. betragen, und das Ammoniakgas nicht sehr langsam zugeleitet wird, so erhitzt sich die Masse, wenn man auch sehr gut abkühlt, und dann erhält man immer aufser dem Hauptproduct (dem dreifach-gechlorten Aldehyd-Ammoniak) eine ziemlich grofse Menge einer syrupartigen Flüssigkeit. Die Untersuchung der letzteren hat mich ersehen lassen, dafs sie aus Chloroform C_2HCl_3, welches durch Destillation abgeschie-

den wurde, und Formamid $C_2NH_3O_2$ bestand, aus welchem letzteren ich mittelst wasserfreier Phosphorsäure Cyanwasserstoffsäure erhalten habe. Das Ammoniak kann sich somit bei der Einwirkung auf wasserfreies Chloral je nach den Umständen direct mit demselben vereinigen, oder die Spaltung desselben gemäfs der Gleichung

$$C_4HCl_3O_2 + NH_3 = C_2HCl_3 + C_2O_2.NH_3$$

veranlassen.

Obgleich die Bildung des Chlorals durch die directe Einwirkung des Chlors auf das Aldehyd noch nicht realisirt werden konnte, scheinen mir doch die im Vorstehenden dargelegten Thatsachen, zusammen mit der bereits bekannten Verbindung des Chlorals mit dem zweifach-schwefligsauren Natron, nicht den geringsten Zweifel mehr über die wahre Constitution des ersteren Körpers zu lassen, dafs man nämlich das Chloral als dreifach-gechlortes Aldehyd betrachten mufs.

Ueber einige neue bromhaltige Derivate des Cumarins;

von *W. H. Perkin* *).

Im Verfolge meiner Bestrebungen, eine klarere Einsicht in die Constitution des Cumarins zu erhalten, habe ich in der letzten Zeit die Einwirkung des Broms auf diese Substanz untersucht, und wenn auch die von mir erlangten Resultate noch nicht viel neues Licht auf diesen Gegenstand

*) Journal of the Chemical Society [2] VIII, 368.

werfen, halte ich es doch für angemessen, die vorliegende kurze Mittheilung über meine Versuche zu machen.

Brom vereinigt sich mit Cumarin rasch, ohne dafs Bromwasserstoffsäure in erheblicher Menge entwickelt würde; die Natur des Productes ist jedoch eine wechselnde je nach der Art, wie der Versuch ausgeführt wird. Ich habe noch nicht alle Producte dieser Einwirkung untersucht, aber die folgenden Resultate erhalten.

Setzt man etwa 14 Theile gepulvertes Cumarin zu 16 Theilen Brom, nach vorgängigem Zusatz von Schwefelkohlenstoff zu beiden Körpern, so hinterläfst die resultirende Lösung bei freiwilligem Verdunsten einen krystallinischen Rückstand. Dieser Rückstand kann von secundären Producten in der Art befreit werden, dafs man ihn erst mit etwas kaltem Alkohol wascht und ihn dann aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt. Diese letztere Operation ist so rasch als möglich und mit Anwendung von nur geringer Erwärmung auszuführen.

Die Analysen von Präparaten, welche in dieser Weise dargestellt und im leeren Raume getrocknet waren, ergaben Zahlen, welche zu der Formel $C_9H_6O_2Br_2$ stimmen:

	berechnet		gefunden	
C_9	108	35,29	35,23	35,79
H_6	6	1,96	2,16	2,14
O_2	32	10,46	—	
Br_2	160	52,29	52,35	
	306	100,00.		

Dieser Körper wird also durch directe Vereinigung von Brom und Cumarin gebildet. Ich schlage vor, ihn als *Cumarin-Dibromid* zu bezeichnen.

Das Cumarin-Dibromid schmilzt bei etwa 100° C. unter theilweiser Zersetzung, und giebt bei weiterem Erhitzen Bromdampf aus. Es ist leicht löslich in Alkohol und krystal-

lisirt aus dieser Lösung in durchsichtigen schiefen Prismen. Bei dem Kochen mit Alkohol zersetzt es sich rasch; Dasselbe tritt ein, wenn die alkoholische Lösung dem Licht ausgesetzt wird, wobei das Brom auf das Lösungsmittel einzuwirken scheint und Cumarin in Lösung bleibt. Es ist auch in Aether und in Schwefelkohlenstoff löslich.

Wird ein Gemische von Brom und Cumarin in dem Verhältnisse von 2 Theilen des ersteren auf 1 Theil des letzteren, nach vorgängiger Mischung beider Substanzen mit Schwefelkohlenstoff, in einem zugeschmolzenen Rohre während einiger Stunden auf etwa 140° C. erhitzt, so verschwindet der gröfsere Theil des Broms, aber nicht die ganze Menge, da die Flüssigkeit noch eine orangegelbe Färbung zeigt. Bei dem Erkalten krystallisirt das resultirende Product, und gewöhnlich bilden sich zwei Arten von Krystallen; bei dem Oeffnen des Rohres entweichen grofse Mengen Bromwasserstoffsäure.

Der Inhalt des Rohres löste sich, nachdem der Schwefelkohlenstoff verdunsten gelassen war, in siedendem Alkohol, und die Lösung schied bei dem Erkalten Krystalle aus. Diese ergaben nach drei- oder viermaligem Umkrystallisiren aus Alkohol und nach dem Trocknen bei 100° C. bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $C_9H_4Br_2O_2$ entsprechen:

	berechnet		gefunden		
C_9	108	35,53	35,83	35,41	35,78
H_4	4	1,31	1,44	1,44	1,50
Br_2	160	52,63	—	52,97	—
O_2	32	10,53	—	—	—
	304	100,00.			

Diese Substanz ist also Cumarin, in welchem 2 At. Wasserstoff durch Brom ersetzt sind, und kann als *Dibromocumarin* bezeichnet werden. — Diese Verbindung schmilzt bei 174° C. und destillirt fast ohne Veränderung. Sie löst

sich leicht in siedendem Alkohol, und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in kleinen Nadeln.

Die Flüssigkeit, aus welcher das Dibromocumarin auskrystallisirt ist, enthält mehr oder weniger von einer zweiten Substanz, welche durch Verdunstenlassen eines Theiles des Alkohols und Umkrystallisiren des in wiederholten Krystallisationen sich ausscheidenden Productes erhalten werden kann. Diese Substanz wird nicht leicht in etwas größerer Menge erhalten. Bei der Analyse ergab sie Zahlen, welche zu der Formel $C_9H_5BrO_2$ stimmen:

	berechnet		gefunden	
C_9	108	48,00	48,23	47,74
H_5	5	2,22	2,20	2,80
Br	80	35,56	35,27	
O_2	32	14,22	—	
	225	100,00.		

Es ist dieses Product also Cumarin, in welchem 1 At. Wasserstoff durch Brom ersetzt ist, oder *Bromocumarin*. — Letzteres schmilzt bei 140° C. Es ist leichter löslich in Weingeist als das Dibromocumarin. Es krystallisirt in durchsichtigen Prismen, welche oft schön gekrümmt sind.

Mit Kalihydrat erhitzt löst sich sowohl das Bromocumarin als das Dibromocumarin unter Bildung einer gelben Lösung, und wenn man kurze Zeit kocht, werden krystallinische Producte erhalten. Diese bestehen aus den Kaliumsalzen neuer Säuren, welche vielleicht gebromte Cumarsäuren sind. Ich bin mit der Untersuchung derselben beschäftigt.

Es verdient wohl bemerkt zu werden, dafs das Cumarin-Dibromid dieselbe Zusammensetzung besitzt wie das Melilotsäure-Anhydrid, in welchem 2 At. Wasserstoff durch Brom ersetzt sind:

$C_9H_6O_2Br_2$ Cumarin-Dibromid; $C_9H_6O_2Br_2$ Anhydrid der Dibrommelilotsäure.

Doch glaube ich nicht, dafs man diese beiden Körper identisch befinden wird.

Vorläufige Mittheilungen;

von *Eduard Linnemann.*

Die Mittheilungen des Herrn W. Sorokin „über das Verhalten einiger Haloïdverbindungen des Aethylens und Propylens gegen Jodwasserstoff" veranlassen mich, aus der nun bald bis zu einem weiteren Abschlusse gelangten Fortsetzung der „Untersuchung über den Aufbau der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern" nachfolgende Resultate im Auszuge als weitere vorläufige Mittheilungen bekannt zu geben:

1) Aus ameisensaurem Kalk wurde bei trockener Destillation Methylaldehyd, aus diesem Methylalkohol, Jodmethyl und benzoësaurer Methyläther erhalten.

2) Das Isobutyljodür geht beim Behandeln mit Chlorjod direct in die Chlorverbindung des Trimethylcarbinols über.

3) Das einfach-gebromte normale Brompropyl ist identisch mit Propylenbromid.

4) Propylenbromid, Methylchloracetol und Monochlorpropylen setzen sich mit Wasser in Haloïdsäuren und Aceton um.

5) Propylenbromid wird von Jodwasserstoff in Isopropyljodür, Methylchloracetol aber einfach in Aceton umgewandelt.

6) Propylenbromid wird von Wasserstoff in saurer und alkalischer Lösung in Propylen verwandelt, Methylchloracetol weder in dem einen, noch in dem anderen Falle verändert.

7) Monobrompropylenbromid wird von Wasserstoff in saurer Lösung in Monobrompropylen verwandelt, das isomere Tribromallyl aber in Propylen und von Jodwasserstoff in Isopropyljodür übergeführt.

8) Das einfach-gebromte Isobutylbromür ist identisch mit der Bromverbindung des Butylens aus Isobutylalkohol.

9) Entsprechende Versuche mit Propylenchlorid, Monochlorpropylen, einfach-gebromten normalem Butylbromür und Butylenbromid aus normalem Butylalkohol sind noch nicht gänzlich beendet oder werden noch unternommen.

10) Die Isobuttersäure ist in Isobutylaldehyd und Isobutylalkohol übergeführt worden.

Lemberg, den 1. December 1870.

Ausgegeben am 14. Januar 1871.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CLVII. Bandes zweites Heft.

Untersuchungen über substituirte Phenole.

Aus dem Privatlaboratorium von Theodor Petersen in Frankfurt a. M.

1. Ueber Chlorphenolsulfosäuren;

von *Theodor Petersen* und *R. Baehr-Predari.*

Seitdem Kekulé gezeigt hat, dafs durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol mit Leichtigkeit mehrere isomere Sulfosäuren erhalten werden, wonach, wie es die Theorie ja auch voraussetzt, die Reaction in diesem Falle nicht wie bei der Bildung der Aethylschwefelsäure verläuft, erschien es namentlich von Interesse, substituirte Phenole in derselben Richtung zu untersuchen, worüber bis jetzt nicht allzuviel bekannt ist.

Wir wählten zu dem Ende das einfach-gechlorte Phenol, und zwar dasjenige, welches Dubois zuerst darstellte. Das Hauptproduct der Einwirkung von einem Aequivalent Schwefelsäure auf dieses ist die Orthochlorphenolsulfosäure (1, 2, 3); daneben wurde eine isomere Säure (1, 2, 4) beobachtet. Auch mit der Nitrirung dieser Sulfosäuren haben wir uns im Verlaufe unserer Arbeiten beschäftigt.

Chlorphenol.

Dubois hat zuerst das einfach-gechlorte Phenol dargestellt. Er bediente sich dabei Anfangs des Sulfurylchlorids *) SO_2Cl_2, dessen Einwirkung auf organische Verbindungen er zur Zeit studirte. Die Einwirkung des Sulfurylchlorids auf Phenol findet bei gewöhnlicher Temperatur nach der Gleichung :

$$C_6H_6O + SO_2Cl_2 = C_6H_5ClO + HCl + SO_2$$

statt. Das Hauptproduct dieser Umsetzung ist ein weifser krystallinischer Körper von durchdringendem Geruch, der bei 218° siedet, bei 41° schmilzt, in Alkohol, Aether, Benzol, in wässerigen, sowie caustischen, nicht aber in kohlensauren Alkalien löslich ist. Später stellte Dubois dasselbe Monochlorphenol durch directe Einwirkung von Chlor auf kalt gehaltenes Phenol dar **). Beim Nitriren liefert es leicht Monochlordinitrophenol von 81° Schmelzpunkt.

Schmitt und Cook ***) erhielten ebendasselbe Monochlorphenol aus dem der trockenen Destillation unterworfenen Platindoppelsalz des salzsauren Orthodiazophenols, aus amidirtem Orthonitrophenol bereitet.

$$C_6H_4O\begin{cases} N \\ \| \\ N \end{cases} HCl = C_6H_5ClO + N_2.$$

Da nun ferner Amidophenol aus Orthonitrophenol, nach Körner †), mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure Hydrochinon liefert, so ist der Dubois'sche Körper Orthomonochlorphenol.

Ein zweites Monochlorphenol, wahrscheinlich Metachlorphenol, von eigenthümlich aromatischem Geruch, gewannen

*) Zeitschrift für Chemie, 1866, 705.

**) Zeitschrift für Chemie, 1867, 205.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft I, 67.

†) Bull. de l'Acad. royale de Belgique XXIV, 166.

Schmitt und Cook aus dem zweiten Diazophenol, welches aus flüchtigem Nitrophenol dargestellt worden, als dicke ölige, übrigens noch nicht näher untersuchte Flüssigkeit von 175 bis 180° Siedetemperatur.

Zur Darstellung unseres Chlorphenols bedienten wir uns reiner, schön krystallisirter, farbloser Carbolsäure. Nach vielen kleineren Versuchen erhielten wir bei Einwirkung von gewaschenem trockenem Chlor auf Phenol, welches constant auf der Temperatur von 0° gehalten wurde, die reichste Ausbeute an Monochlorphenol, während bei stattgefundener Einwirkung unter höheren Temperaturen beträchtliche Mengen höher gechlorter Producte auftraten. Wir nahmen 3 Pfund Phenol in Arbeit, welches mit ein wenig destillirtem Wasser versetzt war, soviel als es aufnahm; es wurde dadurch das sonst bald erfolgende Erstarren zu einer festen Krystallmasse verhindert. Kolben sammt Inhalt waren vor Beginn der Operation tarirt, so dafs nach wiederholtem Unterbrechen des Chloreinleitens und Abrauchenlassen der freien Salzsäure annähernd die Gewichtszunahme an eingeführtem Chlor bestimmt werden konnte. Man wusch das erhaltene dunkelrothe Liquidum mit Wasser und wenig verdünnter Kalilauge zur Entfernung der anhängenden Salzsäure, entwässerte mit Chlorcalcium, destillirte über, stellte noch über entwässerten Kupfervitriol und filtrirte durch Schiefsbaumwolle. Bei der fractionirten Destillation dieses gechlorten Products ging zu Anfang bei 180 bis 190° weniges Phenol, darauf bei 210 bis 220° der gröfsere Theil über. Producte über 220° traten in verhältnifsmäfsig geringen Mengen auf und wurden gleich von vornherein gesondert. Eine Reihe kleiner Quantitäten Zwischenproducte liefsen sich bei dem oftmaligen Fractioniren derart scheiden, dafs zuletzt das Ganze wesentlich in zwei Theile, einen kleineren von 180 bis 200° Siedetempe-

retur, und die Hauptmenge, bei 210 bis 220° siedend, gespalten war.

Letzterer Theil vom annähernden Siedepunkt des Monochlorphenols zeigte bei Zusatz von frisch entwässertem Kupfervitriol immer noch Spuren anhängenden Wassers, was benöthigte, nochmals zu entwässern. Nach erfolgter Filtration ging nun bei der Destillation fast die ganze Flüssigkeit wasserhell bei constantem Siedepunkte von 215 bis 220° über. Das nochmals rectificirte Product von 216 bis 220° Siedepunkt, dicköligem, stark lichtbrechendem Ansehen und widerlichem Geruche, ergab bei der Chlorbestimmung beinahe den Chlorgehalt des Monochlorphenols.

Auch das von Seifart*) aus schwefelsaurem Orthoamidodichlorphenol mittelst Kaliumnitrit abgeschiedene Dichlorphenol siedet nach dessen Angabe bei 218 bis 220° bei 65° Schmelzpunkt. Fischer's**) Dichlorphenol aus chlorirtem Phenol siedete bei 209 bis 210° und schmolz bei 43°. Das von Cahours***) durch Destillation eines Gemenges von Dichlorsalicylsäure, Kalk und Sand erhaltene Dichlorphenol war ein Oel.

Beim Stehen im wohlverschlossenen Kolben erstarrte wiederholt anscheinend Alles bei etwa 0°, wurde aber schon bei 8° wieder flüssig. Es gelang indessen, bei der herrschenden niedrigen Wintertemperatur, einen kleinen flüssigen Theil abtropfen zu lassen, der dann nicht wieder erstarrte. So war es möglich die trockensten Krystalle beinahe auf den von Dubois angegebenen Schmelzpunkt von 41° zu bringen. Dieses feste Monochlorphenol C_6H_5ClO krystallisirt

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. VII, 203.

**) Daselbst Suppl.-Bd. VII, 181.

***) Diese Annalen LII, 342.

in schönen durchsichtigen farblosen Nadeln, die oftmals kreuzförmige Verwachsungen zeigen und einen constanten Siedepunkt von 218° besitzen. Es hat einen intensiven, höchst unangenehmen, äufserst anhaftenden Geruch, der kurze Zeit eingeathmet heftige Kopfschmerzen erregt. Ebenfalls hat das Monochlorphenol die ätzenden, sowie auf der Epidermis Blasen erzeugenden Eigenschaften in weit höherem Grade, als das Phenol. Setzt man die Krystalle einige Zeit der Luft aus, so ziehen sie Wasser an und zerfliefsen. Das Monochlorphenol löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, wässerigen und caustischen, nicht in den kohlensauren Alkalien.

Der durch Abtropfenlassen bei niederer Temperatur gewonnene flüssige Theil zeigte sonst alle Eigenschaften des krystallisirten Monochlorphenols. Das wasserhelle, stark lichtbrechende Oel vom spec. Gewicht 1,306 bei 20,5° kochte bei 218 bis 219°. Für die Siedepunkte sind stets die direct gefundenen Zahlen ohne Correctur notirt.

1. Angewandte Substanz 0,5171 Grm. (krystallisirt). Chlorsilber 0,5924 Grm. *).
2. Angewandte Substanz 0,1811 Grm. (krystallisirt). Kohlensäure 0,3682 Grm.; Wasser 0,0755 Grm.
3. Angewandte Substanz 0,3110 Grm. (flüssig). Chlorsilber 0,3607 Grm.
4. Angewandte Substanz 0,2344 Grm. (flüssig). Kohlensäure 0,4715 Grm.; Wasser 0,0880 Grm.

*) Mit chlorfreiem Kalk geglüht. Carius' Methode der Chlorbestimmung ist in vorliegendem Falle schwer ausführbar, wegen der Neigung des Chlorphenols, explodirende Nitrokörper zu bilden. Bei einem Versuche trat schon bei 110° Explosion ein.

	Berechnet		Gefunden			
			1.	2.	3.	4.
C_6	72	56,03	—	55,45	—	54,86
H_5	5	3,89	—	4,63	—	4,16
Cl	35,5	27,62	28,33	—	28,66	—
O	16	12,46	—	—	—	—
	128,5	100,00.				

Die Verbrennungen geschahen in angeführten Analysen wie in der Folge mit Kupferoxyd, eventuell bleioxydhaltigem Kupferoxyd, mit gleichzeitig vorgelegten Kupferdrehspänen, zuletzt stets im Sauerstoffstrom. Bei der so ausgeführten Elementaranalyse des Chlorphenols ist Vorsicht anzuwenden, da sich hierbei leicht ein explosiver Körper bildet, der wohl nichts Anderes als das bekannte Acetylenkupfer ist. Es kam einmal vor, dafs das Verbrennungsrohr, nachdem die Zerlegung augenscheinlich beendet, mit starker Detonation zersplitterte.

Die schöne Methode der Hydroxyleinführung von Wurtz, Dusart, Kekulé und Barth wurde auch auf das Monochlorphenol in Anwendung gebracht. Den oben erwähnten Versuchen Körner's zu Folge durfte hier die Bildung von Hydrochinon erwartet werden.

In caustisches Kali, dem so viel Wasser zugesetzt war, dafs es bei 160° flüssig blieb, wurde im eisernen Tiegel nach und nach bis gegen ein Drittel des angewandten Kaliumhydrats Chlorphenol eingetragen. Es fand bei jedesmaligem Eintragen eine lebhafte Reaction statt, der üble Geruch verschwand sogleich und die Temperatur stieg auf 190°. Nach erfolgtem vollständigem Eintragen erhielt man die Temperatur noch kurze Zeit auf 180 bis 190°, bis das Aufschäumen der Schmelze, die nun eine braune Farbe angenommen hatte, vorüber war. Nach dem Erkalten wurde die feste braune Masse in Wasser gelöst, mit Salzsäure neutralisirt, die ausge-

schiedene braunschwarze harzige Materie durch Filtration getrennt, das klare rothbraune Filtrat 4 bis 5 Mal mit einer genügenden Aethermenge ausgezogen, darauf von den vereinigten Aethermengen der Aether abdestillirt. Im erhaltenen Syrup waren mehrmals schon Krystalle bemerkbar. Derselbe wurde auf dem Wasserbade noch mehr concentrirt, von anhängender Feuchtigkeit möglichst befreit und der Sublimation zwischen Glasschalen unterworfen. Zu Anfang dieser Sublimation ging nach Carbolsäure riechendes Oel über, die darauf folgenden Theile erstarrten beim Erkalten zu einer fast weifsen, strahlig krystallinischen Masse, woraus durch Umsublimiren ein noch reineres Product zum Theil in Blättchen erfolgte, aus Aether in kleinen säulenförmigen Krystallen anschiefsend, welche mehrfach die von Hesse *) am rhombisch krystallisirenden Hydrochinon beobachteten Formen $P.\infty\bar{P}\infty.\infty\breve{P}\infty$ deutlich erkennen liefsen. Das reinste Material ergab bei der Analyse fast genau die Zahlen des Dihydroxylbenzols.

Angewandte Substanz 0,2381 Grm.

Kohlensäure 0,5650 Grm.; Wasser 0,1245 Grm.

	Berechnet		Gefunden
C_6	72	65,45	65,07
H_6	6	5,45	5,80
O_2	32	29,10	—
	110	100,00.	

Der erhaltene Körper war leicht löslich in Wasser, Alkohol, auch in Aether, schwer löslich in Chloroform und besafs einen deutlich süfsen Geschmack. Die Schmelzpunkte mehrerer Proben schwankten zwischen 100 und 130°, auch die Erstarrungspunkte wechselten sehr, offenbar durch geringe Mengen anhängender öliger Theile bewirkt. Die Reactionen

*) Diese Annalen CXIV, 297. Groth will neuerdings ein rhomboedrisch krystallisirtes Hydrochinon beobachtet haben.

auf diesen Körper waren im Wesentlichen die des Hydrochinons. Verdünntes Eisenchlorid bewirkte zuerst deutlich grüne Färbung, die bald in gelb und braun überging, auf Uhrgläsern bildeten sich mehrmals schöne und reichliche Krystalle von grünem Hydrochinon; beim Erwärmen der mit Eisenchlorid versetzten Lösung, auch bei Anwendung sehr geringer Mengen des Körpers, trat sofort der characteristische Chinongeruch ein. Mit Silberlösung erfolgte schon in der Kälte schnelle und reichliche Reduction von Silber, mit Chlorkalk braune Färbung, Dasselbe mit Kalkhydrat, mit essigsaurem Kupfer in der Kälte gelbe Färbung, beim Kochen Ausscheidung von Kupferoxydul; Ammoniak bewirkte rasch von der Oberfläche her braune Färbung, zuweilen mit grünem Stich, Bleiacetat keine Fällung, höchstens geringe Trübung. Zu bemerken ist noch, dafs auf Zusatz von sehr verdünntem Eisenchlorid mehrmals im ersten Augenblick eine schnell vorübergehende schwache violette Reaction sich einstellte, wonach das Chlorphenol geringe Antheile von dem dem Resorcin entsprechenden Körper zu enthalten scheint, wofür auch andere Thatsachen sprachen. Allen angestellten Reactionen standen eben dieselben mit reinem Hydrochinon, Resorcin und Brenzcatechin zur Seite.

Kalischmelzen wurden sowohl mit dem festen, als mit dem flüssigen Theile des Monochlorphenols angestellt, jedoch konnte kein wesentlicher Unterschied in den erhaltenen Producten wahrgenommen werden.

Orthochlorphenolsulfosäuren.

Zur Darstellung von Derivaten dieses Chlorphenols, welche noch die Schwefelsäuregruppe enthalten, schlug man folgenden Weg ein. Eine gröfsere Portion Orthochlorphenol wurde in einem Kolben nach und nach mit der äquivalenten Menge

rauchender Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,90 versetzt und tüchtig geschüttelt. Das zuerst farblose Liquidum färbte sich beim allmäligen Schwefelsäurezusatz bald schön rosenroth, wobei die Temperatur bis auf 75° stieg. Die Farbe ging auf erfolgten Zusatz der ganzen Schwefelsäuremenge in dunkelroth über, die dickflüssig gewordene Masse nahm nach dem Erkalten jedoch wieder eine etwas hellere Farbe an. Nach 24 stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur war ein Theil der Flüssigkeit zu Drusen nadeliger Krystalle erstarrt, nach weiteren 2 mal 24 Stunden Alles zu einer festen, beinahe weifsen Krystallmasse vereinigt. Das so erhaltene Product wurde in wenig Wasser aufgenommen, worin es sich leicht klar auflöste. Bei weiterem Wasserzusatz trat geringe Trübung ein, von wenig unverändert gebliebenem Monochlorphenol herrührend, welches nach kurzem Stehen in ölige Tropfen zusammenging und so gesondert werden konnte. Der klaren Lösung, welche nun auf weiteren Wasserzusatz keine Trübung mehr zeigte, setzte man eine genügende Menge von Baryumcarbonat zu, um noch vorhandene freie Schwefelsäure zu entfernen, darauf zum Filtrat, behufs Darstellung von Kaliumsalzen, welche, ähnlich wie bei den Phenolsulfosäuren, auch in diesem Falle als besonders gut krystallisirend erwartet werden durften, Kaliumcarbonat in der Kälte bis zur Neutralisation. Das ausgeschiedene Baryumcarbonat wurde abfiltrirt, die klare Flüssigkeit auf dem Wasserbade entsprechend eingeengt und einen Tag sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit war eine Krystallisation schön sternförmig gruppirter Säulchen angeschossen, welche indessen bei späteren Versuchen nicht wieder auftraten. Die Zusammensetzung dieses Kaliumsalzes ist $C_6H_4ClSO_4K$; auch durch Umkrystallisiren fiel es wasserfrei aus.

Bei allmäligem weiterem Einengen der Flüssigkeit erfolgte reichliche Ausscheidung eines anderen Salzes in platten-, oft

spiefsigen, auch nicht selten kreuzförmig verwachsenen Krystallen. Nach Entfernen dieser Krystallmassen aus der Lauge und weiterem langsamem Verdampfen ergaben sich noch reichliche Mengen dieses Salzes. Die gesammelten Krystallmassen wurden mit wenig Wasser gewaschen und umkrystallisirt. Läfst man dieselben über Schwefelsäure stehen, so verlieren sie bald Krystallwasser und erscheinen dann äufserlich verwittert; dasselbe geschieht auch bei längerem Stehen an der Luft. Sie sind nach der Formel $C_6H_4ClSO_4K + 2H_2O$ zusammengesetzt.

Nach Abscheidung des zweiten Kaliumsalzes waren nur sehr leicht lösliche Salze in der Mutterlauge verblieben. Die bei weiterem Verdampfen zuletzt bis zum Syrup erhaltenen Ausscheidungen erschienen zur näheren Untersuchung jedoch wenig geeignet.

Um von der bei der ersten Darstellung nur in verhältnifsmäfsig geringer Menge aufgetretenen ersten Krystallisation, welche offenbar das Kaliumsalz einer von der zweiten verschiedenen Sulfosäure darstellte, eine bessere Ausbeute zu erhalten, wiederholte man mit einer neuen gröfseren Portion Monochlorphenol den Versuch der Schwefelsäureeinführung unter Erwärmen auf dem Wasserbade. Kolben mit Monochlorphenol und äquivalenter Menge Schwefelsäure wurden einen Tag lang im Wasserbade erwärmt. Das Einwirkungsproduct zeigte eine etwas dunkler rothbraune Färbung als bei der ersten Darstellung, krystallisirte aber nach gleicher Zeit und unter denselben Erscheinungen. Der Zweck dieses Versuches war aber in so fern verfehlt, als nach dem Entfernen der überschüssigen Schwefelsäure, Neutralisiren mit Kaliumcarbonat und allmäligem Krystallisirenlassen der Lösung gar keine Krystallisation des gewünschten ersten Salzes, sondern von Anfang an nur das zweite Salz erschien, und selbst die bei Versuch I erhaltenen leichtlöslichen Salze

nur in verschwindend kleiner Menge auftraten. Indessen war in Folge der längeren Einwirkung der Schwefelsäure bei 100° C. die Umsetzung eine fast vollständige gewesen, da das früher beobachtete unangegriffene Chlorphenol jetzt verschwunden war.

Wird Monochlorphenol mit Schwefelsäure einer höheren Temperatur ausgesetzt, so tritt Gasentwickelung und gleichzeitig starke Verkohlung ein. Wendet man mehr als die dem angewandten Chlorphenol äquivalente Menge Schwefelsäure an, so werden reichlich Disulfosäuren gebildet.

In eben derselben Weise wie die beschriebenen Kaliumsalze gelang es, durch Neutralisiren der freien Sulfosäure mit Baryumcarbonat und Verdampfen zur Krystallisation mehrere Baryumsalze zu erhalten, welche indessen weniger gut krystallisirten und zur Trennung von isomeren Sulfosäuren weniger geeignet schienen. Wir werden später darauf zurückkommen.

Die beiden oben angeführten gut characterisirten Kaliumsalze entsprechen nun, wie aus den nachfolgenden Untersuchungen deutlich hervorgehen wird, denen der zuerst von Kekulé dargestellten Para- und Meta-Phenolsulfosäure, weshalb hier in Kürze letztere angeführt und mit unseren Säuren verglichen sein mögen.

Kekulé's Phenolmetasulfosäure war das Einwirkungsproduct von Schwefelsäure auf Phenol bei gewöhnlicher Temperatur; die Parasäurebildung wurde durch längere Einwirkung bei 100 bis 110° veranlafst, auch schon beim Umkrystallisiren des Metakaliumsalzes beobachtet, woraus hervorgeht, dafs jene Modification aus der Anfangs gebildeten Metasäure derivirt, also eine Umlagerung des Schwefelsäurerestes in der Weise stattfindet, dafs derselbe bei erhöhter Temperatur seine Metastellung (1,3) mit der Parastellung (1,4) vertauscht, wodurch hier offenbar in der symmetrischen

Lagerung ein vollständigerer Gleichgewichtszustand hergestellt wird, als bei Stellung 1, 3. Ganz anders verhält es sich bei unserem bereits substituirten Phenole, dem Monochlorphenol, welchem das Substitutionsverhältnifs 1, 2 zukommt. Wenn der neu eingeführte Schwefelsäurerest hier am Leichtesten in den Wasserstoffplatz 3 tritt, wonach diesem zweifach-substituirten Phenole oder der Metachlorphenolsulfosäure also die Stellung 1, 2, 3 zukommt, so ist das eine ganz veränderte, aber nicht weniger natürliche Stellung, drei neben einander substituirte gegenüber drei nicht substituirten Plätzen. Vertauschte nun in diesem Falle beim Erwärmen der Schwefelsäurerest seine Stelle 3 mit 4, so würde hierdurch ein geringerer Gleichgewichtszustand in der Verkettung eintreten. In der That findet bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Orthomonochlorphenol bei gewöhnlicher Temperatur schon vorherrschend Bildung von Metasäure und nur wenig Parasäure (1, 2, 4) statt, beim Erwärmen auf 100° fast ausschliefslich Metasäurebildung.

Das Verhalten ist hier also umgekehrt, wie bei dem einfachen Phenole. Uebrigens haben unter Anderen v. Barth *), Baeyer **) und Hübner u. Biedermann ***) schon darauf aufmerksam gemacht, dafs, der früheren Kekulé-schen Annahme entgegengesetzt, bei Eintritt eines Wasserstoffsubstitutes in die schon ein Gleichartiges enthaltende Verbindung, die Stellung des neuen Substitutes eine dem ersteren vorzugsweise oder wenigstens häufig genäherte sei. Wir glauben, dafs die Stellung zweier und mehrerer Substitute von H zu einander je nach deren Natur wechselnd

*) Diese Annalen CXLVIII, 44.

**) Diese Annalen Suppl.-Bd. V, 84.

***) Diese Annalen CXLVII, 271.

ist und auch Cl, NO_2, SO_3 . . . in demselben Körper an verschiedenen Plätzen sich einstellen können.

Die beiden aufser der angeführten noch möglichen Modificationen der Orthochlorphenolsulfosäure zu isoliren gelang nicht, weder aus vorerwähnten leicht löslichen Kaliumsalzen, noch aus den Baryumsalzen. Auch Kekulé ist es bis jetzt nicht gelungen, die dritte Phenolsulfosäure zu isoliren. Solommanoff *), welcher sich ebenfalls damit beschäftigte, glaubt dieselbe festgestellt zu haben; aus seinen Resultaten ist jedoch deren selbstständiger Character nicht recht klar zu stellen. Ueberhaupt scheint hiernach der Schwefelsäurerest sich weniger leicht wie Cl neben die Hydroxylgruppe zu placiren.

Bei der molecularen Umlagerung der isomeren Sulfosäuren des Phenols nimmt Kekulé eine Reaction zwischen den Moleculen derart an, dafs ein Molecül seinen Schwefelsäurerest an ein benachbartes abgiebt, wobei diejenige Modification gebildet wird, die unter den gegebenen Bedingungen am Meisten Beständigkeit zeigt. Aehnliche Verhältnisse finden bei der α- und β-Naphtalinsulfosäure statt, deren Entstehungsverhältnisse die Herren Merz und Weith **) unlängst besprachen. Angesichts der beobachteten leichten Rückbildung von Naphtalin und Schwefelsäure ertheilen sie in diesem Falle dem Wasser die Rolle des Reactionsträgers.

α-Chlorphenolsulfosäure.

(*Orthomonochlorphenolmetamonosulfosäure.*)

Zur Reindarstellung der freien Säure wurde aus der klaren wässerigen Lösung des Rohproductes durch Zusatz

*) Zeitschrift für Chemie, 1869, 294.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft III, 197.

von möglichst wenig basischem Bleiacetat zuerst die freie Schwefelsäure ausgefällt, sodann das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt und nach Entfernung des in geringer Menge gefallenen Schwefelblei's zur Syrupconsistenz auf dem Wasserbade eingeengt. In kurzer Zeit krystallisirte aus diesem Syrup die freie Säure in schönen grofsen tafelförmigen glänzenden Krystallen, welche bei vollkommener Durchsichtigkeit beinahe farblos waren.

Dieser Weg, die freie Sulfosäure zu gewinnen, ergab ein sehr gutes Resultat; das Bleisalz selbst wird wegen seiner Leichtlöslichkeit zu schwierig erhalten. Die später auch aus dem Baryumsalz abgeschiedene freie Säure war weniger schön.

Die erhaltene freie Säure wurde nochmals in Wasser gelöst und durch Verdunsten im Wasserbade von Spuren noch anhängender Essigsäure befreit. Die dann wieder erhaltenen Krystalle ergaben nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei der Analyse folgende Zahlen :

1. Angewandte Substanz 0,5340 Grm.
   Verlust bis 110° 0,0485 Grm.
2. Angewandte Substanz 0,2145 Grm.
   Kohlensäure 0,2413 Grm., Wasser 0,0674 Grm.

   Für Wasserstoff nach Abzug des Krystallwassers bleibt 0,0504 Grm.

	Berechnet		Gefunden	
			1.	2.
C_6	72	31,07	—	30,68
H_5	5	2,21	—	2,59
Cl	35,5	15,75	—	—
S	32	14,12	—	—
O_4	64	28,25	—	—
H_2O	18	7,94	9,08	—
	226,5	100,00.		

Es ist zu bemerken, dafs die Säure schon bei etwa 100° anfängt, sich schwach zu zersetzen, indem der Geruch nach Chlorphenol stärker wird, weshalb wohl dem kleinen dabei stattfindenden Verluste zuzuschreiben ist, dafs die Wasserbestimmung etwas zu hoch ausfiel.

Nach diesen Bestimmungen besitzt die krystallisirte Sulfosäure die Formel:

$$C_6H_5ClSO_4 + H_2O.$$

Sie löst sich äufserst leicht in Wasser, zerfliefst sogar bald an der Luft; etwas schwerer ist sie löslich in Alkohol und Aether, noch schwerer in Schwefelkohlenstoff, woraus beim langsamen Verdunsten kleine kurze säulenförmige, anscheinend rhombische Krystalle anschossen; von Chloroform und Benzol wird sie nicht gelöst. Der Geruch der reinen Säure ist dem des Chlorphenols ähnlich, jedoch bedeutend schwächer; ihr Schmelzpunkt liegt bei 75 bis 76° C. Schon bei 120° beginnt beträchtliche Zersetzung unter Bräunung und unter Entwickelung von übelriechenden Dämpfen. Die Chlorphenolsulfosäure, sowie ihre sämmtlichen Salze, geben, ähnlich wie Salicylsäure, mit Eisenchlorid eine prachtvolle und äufserst intensive bläulich-violette Färbung, die auch längere Zeit der Luft ausgesetzt nicht verschwindet. Selbst in der gröfsten Verdünnung tritt diese Reaction noch deutlich hervor; in der Wärme geht die violette Farbe rasch in bräunlichgelb über. Wird zur Reaction mit Eisenchlorid eine mehr concentrirte Lösung der freien Sulfosäure oder eines sulfosauren Salzes verwendet, so verschwindet die violette Farbe selbst bei längerem Erhitzen nicht. Auf Zusatz von Säuren oder Alkalien verschwindet die Farbe sofort, die Lösung färbt sich gelbbraun; dasselbe tritt bei langem Stehen an der Luft ein. Städeler *) giebt dieselbe Reac-

*) Diese Annalen CXLIV, 296.

tion für Phenolsulfosäure an; nach Monnet*) färbt sich auch Benzolsulfosäure mit Eisenchlorid violett. Silberlösung wird bei längerem Stehen an der Luft langsam, rasch beim Erwärmen, von der Sulfosäure reducirt.

Die Chlorphenolsulfosäure reagirt stark sauer und treibt aus kohlensauren Alkalien die Kohlensäure in der Kälte aus. Sie ist eine einbasische, jedoch zweiatomige Säure; ihre Salze enthalten in der Regel an Stelle von H der Gruppe HSO_3 ein univalentes Metall; unter besonderen Umständen kann jedoch auch der Wasserstoff der Hydroxylgruppe ersetzt werden.

Zur noch bestimmteren Feststellung des Characters dieser Monochlorphenolsulfosäure haben wir das noch näher zu characterisirende Kaliumsalz derselben in ganz ähnlicher Weise, wie bei dem Chlorphenol beschrieben, der Einwirkung von überschüssigem, bei 160° geschmolzenem Kaliumhydrat ausgesetzt, um so wo möglich Cl und HSO_3 (resp. KSO_3) durch HO zu ersetzen. Beim Eintragen entstand lebhaftes Aufwallen und Gelbfärbung. Man erhitzte noch kurze Zeit, liefs rasch erkalten, löste in Wasser, neutralisirte mit Salzsäure und filtrirte die ausgeschiedene braune harzige Substanz ab.

Dem Filtrat wurde durch mehrfaches Extrahiren mit Aether der darin lösliche Theil entzogen. Der nach erfolgtem Abdestilliren des Aethers gebliebene, schwach nach Essigsäure riechende Syrup wurde, möglichst ausgetrocknet, der fractionirten Sublimation zwischen Glasschalen unterworfen. Nach Entfernung der ersten nach Carbolsäure riechenden Partieen wurde bald ein Sublimat erhalten, welches namentlich nach nochmaligem Umsublimiren im Wesentlichen die Eigenschaften der Pyrogallussäure zeigte. Die reichlich

*) Bull. de la soc. indust. de Mulhouse 1861.

gebildeten weifsen Blättchen schmolzen bei beiläufig 115°, färbten sich mit Kalkmilch schön violett, dann braun, mit Eisenchlorid tiefbraun, mit Eisenvitriol intensiv und bleibend blau, durch wenig doppelt-kohlensaures Natron in violett übergehend, mit Aetzkali braun.

Bei den mehrmals wiederholten Versuchen, besonders bei etwas längerem Schmelzen, konnte neben Pyrogallussäure auch Hydrochinon erkannt werden; endlich ist zu bemerken, dafs in einem Falle auch eine schnell vorübergehende blaue Reaction, wie sie der Gallussäure zukommt, mit Eisenchlorid zu beobachten war. Aus Dijodphenol und Dibromphenol erhielten Hlasiwetz und Weselsky *) beim Schmelzen mit Kaliumhydrat keine Pyrogallussäure, dagegen kleine Mengen von Brenzcatechin.

Nach Feststellung dieses Resultats kann es kaum mehr einem Zweifel unterliegen, dafs die untersuchte Sulfosäure drei Wasserstoffplätze nebeneinander substituirt enthält, und zwar Hydroxyl, wie üblich, an die erste Stelle gesetzt, Chlor und der Schwefelsäurerest die beiden folgenden Stellen einnehmen. Somit rangirt diese Monochlorphenolmonosulfosäure in die Reihe der Metasäuren, was dadurch noch augenfälliger wird, als ihre meisten Salze beim Erhitzen unter mehr oder weniger starkem Aufblähen schmelzen und ihr Kaliumsalz aus wässeriger Lösung mit 2 Mol. Wasser krystallisirt, gerade wie das zuerst von Kekulé dargestellte phenolmetasulfosaure Kalium. Der vorliegenden Sulfosäure gebührt daher die vollständige Bezeichnung: Orthochlorphenolmetamonosulfosäure. Kürzer mag sie α-Chlorphenolsulfosäure heifsen.

Beim Behandeln mit starker Salpetersäure (1,40) giebt diese Sulfosäure oder ein Salz derselben, etwa das Kalium-

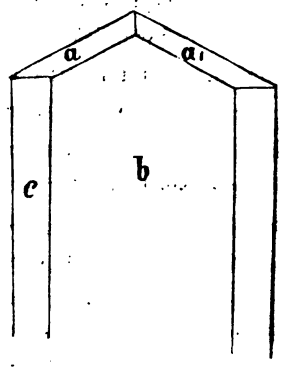
*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft II, 525.

salz, leicht Dubois' Dinitrochlorphenol von 81° Schmelzpunkt.

Salze.

Kaliumsalze.

Doppelt-gewässertes Kaliumsalz, $C_6H_4ClSO_4K + 2H_2O$. — Dieses schönen Salzes, erhalten aus der Sulfosäurelösung durch Sättigen mit Kaliumcarbonat und Verdampfen, ist schon mehrfach gedacht worden. Bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser sind Krystallindividuen von mehr wie Zolllänge erhalten worden, welche jedoch noch rascher wie die kleineren Krystalle einen Theil ihres Wassers schon nach kurzem Stehen an der Luft abgaben und dadurch äufserlich verwittert erschienen. Die Krystalle bilden platte, oftmals spiefsige, farblose, glänzende Individuen, welche häufig gruppenförmig vereinigt, auch wohl kreuzförmig verwachsen sind und ziemliche Sprödigkeit besitzen.



Die Krystallform gehört, wie aus den Messungen folgt, welche Herr F. Hessenberg die Freundlichkeit hatte anzustellen, dem monoklinen System an, und zwar sind die Formen der Pyramide P (in beistehender Figur ist die Hemipyramide + P mit a, − P mit a_1 bezeichnet), des Klinopinakoïds $\infty P \infty$ (b) und des ersten Prismas ∞P (c) beobachtet worden.

Die Messungen ergaben :

a : b = 119°30′
b : c = 139°32′
a : c = 126°30′.

Hieraus resultirt ein schiefer Achsenwinkel

$$C = 84^{0}14'32''$$

und das Verhältnifs der drei Achsen (a Orthodiagonale, b Klinodiagonale, c Hauptachse)

$$a : b : c = 0{,}84877 : 1 : 0{,}52149.$$

Die beiden in der Fläche c an der Kante von 126°30′ liegenden Winkel x und y messen:

$$x = 85^{0}36'54'',$$

$$y = 94^{0}23'06''.$$

Die Flächen — P sind meistens verhältnifsmäfsig stark entwickelt, wodurch die Krystalle dann einseitig zugespitzt erscheinen. Die Krystalle spalten gut nach den Flächen des Klinopinakoïds.

Wie nachfolgende Analysen ergeben, krystallisirt dieses Kaliumsalz mit 2 Mol. Wasser, welches bis 110° C. vollständig abgegeben wird, doch schon theilweise beim Liegen an der Luft, rascher über Schwefelsäure unter Verwitterung der Krystalle fortgeht. Es wurde bei mehrmaligem Umkrystallisiren immer wieder mit $2\,H_2O$ erhalten, während das phenolmetasulfosaure Kalium bei dieser Operation bekanntlich allmälig in Parasalz übergeht. 1 Theil wasserfreies Salz bedarf zur Auflösung 2,24 Theile Wasser von 100° und 9,25 Theile von 20°; es ist in Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich. Seine wässerige Auflösung bewirkte, wie zu erwarten stand, keine Drehung des polarisirten Lichtstrahles.

1. Angewandte Substanz 0,6015 Grm.
   Verlust bis 100° 0,0695 Grm.
   „ „ 110° 0,0711 Grm.
   „ „ 150° 0,0711 Grm.
   Kaliumsulfat 0,1845 Grm.

Die Alkalibestimmung wurde durch einfaches Abglühen bei schwacher Rothglühhitze im Platintiegel bewerkstelligt. Nach dem ersten Abglühen behandelte man den kohligen Rückstand, ähn-

lich wie Kämmerer*), zuerst mit einigen Tropfen Schwefelsäure, zuletzt mehrmals mit Ammoniumcarbonat, und erhielt auf diese Weise bessere Resultate, als durch Abglühen mit Ammoniumnitrat, wie bekanntlich H. Rose vorschreibt.

2. Angewandte Substanz 1,0260 Grm. (2. Darstellung).
   Verlust bis 200° 0,1332 Grm.
3. Angewandte Substanz 0,5072 Grm.
   Verlust bis 140° 0,0682 Grm.
4. Angewandte Substanz 0,4380 Grm.
   Kohlensäure 0,4120 Grm.; Wasser 0,1205 Grm.
   Für Wasserstoff nach Abzug des Krystallwassers bleibt 0,0647 Grm.
5. Angewandte Substanz 0,3570 Grm.
   Chlorsilber 0,1858 Grm.
6. Angewandte Substanz 0,6496 Grm.
   Baryumsulfat 0,5447 Grm.

Die Ausscheidung der gesammten Schwefelsäure resp. Zersetzung der Sulfosäure unter Nitrirung gelingt leicht vermittelst Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht.

	Berechnet		Gefunden					
			1.	2.	3.	4.	5.	6.
C_6	72	25,48	—	—	—	25,60	—	—
H_4	4	1,42	—	—	—	1,63	—	—
Cl	35,5	12,57	—	—	—	—	12,85	—
K	39	13,80	13,75	—	—	—	—	—
S	32	11,33	—	—	—	—	—	11,52
O_4	64	22,66	—	—	—	—	—	—
$2H_2O$	36	12,74	11,82	12,97	12,46	—	—	—
	282,5	100,00.						

Einfach-gewässertes Kaliumsalz, $C_6H_4ClSO_4K + H_2O$. — Aus starkem Weingeist krystallisirt das zweifach-gewässerte Kaliumsalz besonders nach vorhergegangenem Entwässern mit 1 Mol. Krystallwasser in schönen farblosen glänzenden quadratischen Täfelchen. Dieselben wurden lufttrocken oder kurze Zeit über Schwefelsäure getrocknet der Analyse unterworfen.

*) Sitzungsber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturw. zu Marburg, 1868, 1.

1. Angewandte Substanz 0,3740 Grm.
   Verlust bis 150° 0,0259 Grm.
   Kaliumsulfat 0,1237 Grm.
2. Angewandte Substanz 0,3945 Grm.
   Verlust bis 150° 0,0325 Grm.
   Kaliumsulfat 0,1245 Grm.
3. Angewandte Substanz 0,5895 Grm.
   Kaliumsulfat 0,1742 Grm.

	Berechnet		Gefunden		
			1.	2.	3.
C_6	72	27,23	—	—	—
H_4	4	1,51	—	—	—
Cl	35,5	13,42	—	—	—
K	39	14,74	14,84	14,16	14,47
S	32	12,10	—	—	—
O_4	64	24,20	—	—	—
H_2O	18	6,80	6,93	8,24	—
	264,5	100,00.			

Wasserfreies Kaliumsalz, $C_6H_4ClSO_4K$. — Aus absolutem Alkohol oder auch aus starkem Alkohol neben dem eben erwähnten einfach-gewässerten Kaliumsalze scheidet sich endlich ein wasserfreies Salz in kleinen durchsichtigen farblosen Nädelchen aus.

1. Angewandte Substanz 0,3555 Grm.
   Bis 150° keine Gewichtsabnahme.
   Kaliumsulfat 0,1224 Grm.
2. Angewandte Substanz 0,2045 Grm.
   Kohlensäure 0,2181 Grm.; Wasser 0,0345 Grm.

	Berechnet		Gefunden	
			1.	2.
C_6	72	29,21	—	29,08
H_4	4	1,62	—	1,87
Cl	35,5	14,40	—	—
K	39	15,83	15,44	—
S	32	12,98	—	—
O_4	64	25,96	—	—
	246,5	100,00.		

Natriumsalz, $C_6H_4ClSO_4Na$. — Reine wässerige Sulfosäure, in der Kälte mit Natriumcarbonat neutralisirt, liefert nach entsprechendem Verdampfen auf dem Wasserbade das Natriumsalz in schönen farblosen, seideglänzenden, oftmals gruppenförmig vereinigten Nadeln auskrystallisirt. Aus dem Baryumsalz konnte durch Wechselzersetzung mit Natriumsulfat dasselbe Salz erhalten werden. Es krystallisirte auch nach dem Umkrystallisiren aus Wasser, worin es ziemlich leicht löslich, wasserfrei, und ist schwer in Alkohol, sehr wenig in Aether löslich.

1. Angewandte Substanz 0,2860 Grm.
   Bis 150° keine Gewichtsabnahme.
   Natriumsulfat 0,0860 Grm.
2. Angewandte Substanz 0,2819 Grm.
   Bis 170° keine Gewichtsabnahme.
   Natriumsulfat 0,0835 Grm.

Berechnet	Gefunden 1.	2.
9,97 pC. Na	9,74	9,59 pC. Na.

Die Eigenschaft des starken Aufblähens bei der Zersetzung kommt diesem Salze in hohem Grade zu, ein Verhalten, welches überhaupt den Salzen dieser Sulfosäure eigenthümlich ist.

Lithiumsalz, $C_6H_4ClSO_4Li + H_2O$. — Die Darstellung des Lithiumsalzes erfolgte aus dem Baryumsalz mittelst äquivalenter Menge von Lithiumcarbonat. Erst bei beinahe Syrupconsistenz krystallisirt dasselbe aus seiner wässerigen Lösung in körnigen Aggregaten, welche zuerst an der Luft, zuletzt kurz über Schwefelsäure getrocknet der Analyse unterworfen wurden. Dieses Salz löst sich sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol und noch weniger in Aether.

1. Angewandte Substanz 0,5884 Grm.
   Verlust bei 140° 0,0490 Grm.
2. Angewandte Substanz 0,3615 Grm.
   Lithiumsulfat 0,1165 Grm.

Berechnet	Gefunden
3,01 pC. Li und 7,74 pC. H_2O	4,70 pC. Li und 8,32 pC. H_2O.

Ammoniumsalz, $C_6H_4ClSO_4NH_4$. — Aus der mittelst Baryumsalz und Ammoniumsulfat erhaltenen und gehörig concentrirten wässerigen Lösung krystallisirt es mit Leichtigkeit in schönen seideglänzenden langen Nadeln, welche leicht in Wasser, schwer in Weingeist und nicht in Aether löslich sind. Das Ammoniumsalz schmilzt bei 230°, gegen 290° tritt Schwärzung und dann Zersetzung ein. Es gab im lufttrockenen Zustande bei mehreren Versuchen kein Wasser beim Erhitzen bis 150° aus.

Angewandte Substanz 0,2590 Grm. (bei 140° getrocknet).
Angewandt 10 CC. Normalschwefelsäure. Zurücktitrirt 7,65 CC.
Also 2,35 CC. durch Ammon gesättigt.

Berechnet	Gefunden
6,22 pC. N	6,35 pC. N.

Baryumsalz, $C_6H_4ClSO_4.Ba.C_6H_4ClSO_4$. — Die freie Sulfosäure wird mit Baryumcarbonat in der Kälte langsam, rasch bei gelindem Erwärmen in das Baryumsalz übergeführt, das in Wasser schwerlöslichste von den untersuchten Salzen der α-Chlorphenolsulfosäure. Die Hauptmasse desselben wurde beim allmäligen Verdunsten der wässerigen Lösung in Krusten oder in körnig-traubigen Aggregaten von kleinen glänzenden Nädelchen erhalten. Die schönsten Krystalle gewann man bei ganz allmäligem Verdunstenlassen einer verdünnten Lösung. Diese Krystalle besitzen ziemliche Härte, lösen sich schwer in Wasser, noch schwerer in Alkokol, gar nicht in Aether, konnten aber selbst aus der mit Thierkohle behandelten Auflösung nicht ganz farblos erhalten werden. Sie beginnen schon bei 180° übelriechende Dämpfe zu entwickeln und zersetzen sich darauf unter Aufblähen. Dieses Baryumsalz krystallisirt auffallenderweise wasserfrei; auch die nur kurze Zeit an der Luft getrockneten Krystalle gaben beim Erhitzen höchstens Spuren von Wasser ab.

1. Angewandte Substanz 0,9949 Grm.
   Bis 160° kein Wasser. Baryumsulfat 0,4190 Grm.
2. Angewandte Substanz 0,3857 Grm.
   Baryumsulfat 0,1640 Grm.
3. Angewandte Substanz 0,6175 Grm.
   Kohlensäure 0,5951 Grm.; Wasser 0,1056 Grm.

	Berechnet		Gefunden		
			1.	2.	3.
C_{12}	144	26,10	—	—	26,28
H_8	8	1,45	—	—	1,89
Ba	137	24,81	24,36	24,48	—
Cl_2	71	12,86	—	—	+
S_2	64	11,59	—	—	—
O_8	128	23,19	—	—	—
	552	100,00.			

Dibaryumsalz, $C_6H_3ClSO_4Ba + 2H_2O$. — In derselben Weise, wie Städeler *) durch allmäligen Zusatz von Barytwasser zur heifsen gesättigten Lösung seines phenolsulfosauren Baryums ein schönes basisches Baryumsalz erhielt, gelang es, aus voranstehendem Baryumsalz eine analoge Verbindung darzustellen, worin also aufser dem Wasserstoff der Schwefelsäuregruppe auch der Hydroxylwasserstoff durch zusammen ein bivalentes Baryum ersetzt sind. Diese Verbindung fällt aus der heifsen concentrirten Auflösung des α-chlorphenolsulfosauren Baryums auf Zusatz von gesättigtem Barytwasser schnell in kleinen glänzenden Nädelchen aus, die sich sehr schwer in Wasser wieder auflösen. Ihre Lösung reagirt schwach alkalisch, weshalb verdünntes Eisenchlorid nur im ersten Moment die violette Reaction hervorruft, die bald in Braun von gefälltem Eisenoxyd übergeht.

1. Angewandte Substanz 0,2822 Grm.
   Verlust bis 160° 0,0287 Grm.
   Baryumsulfat 0,1715 Grm.

*) Diese Annalen CXLIV, 298.

Berechnet	Gefunden
36,10 pC. Ba; 9,48 pC. H_2O	35,74 pC. Ba; 10,17 pC. H_2O.

Calciumsalz, $C_6H_4ClSO_4.Ca.C_6H_4ClSO_4 + 2H_2O$. — Dasselbe wurde aus dem Baryumsalz mit Calciumsulfat dargestellt, und zwar hier wie in allen Fällen, wo das Baryumsalz als Ausgangspunkt diente, mit abgewogenen äquivalenten Mengen des Salze bereitet. Das Calciumsalz krystallisirt aus concentrirten wässerigen Lösungen in längeren oder kürzeren, wasserhellen, oft zu Drusen gruppirten Nädelchen, ist sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Aether.

1. Angewandte Substanz 0,4805 Grm.
   Verlust bis 160° 0,0380 Grm.
2. Angewandte Substanz 0,4220 Grm.
   Verlust bis 180° 0,0320 Grm.
   Calciumsulfat 0,1145 Grm.

Berechnet	Gefunden
8,14 pC. Ca; 7,33 pC. H_2O	1. 7,91 pC. H_2O.
	2. 8,15 pC. Ca; 7,59 pC. H_2O.

Magnesiumsalz, $C_6H_4ClSO_4.Mg.C_6H_4ClSO_4 + 6H_2O$. — Dieses Salz wurde ebenfalls aus Baryumsalz mittelst Magnesiumsulfat erhalten. Aus seiner sehr concentrirten wässerigen Auflösung krystallisirt es mit 6 Mol. Krystallwasser in flachen weifsen Täfelchen oder zugespitzten flachen Nadeln. Es hat grofse Neigung zu effloresciren, löst sich leicht in Wasser, ziemlich gut in Alkohol, ist aber unlöslich in Aether.

1. Angewandte Substanz 0,4783 Grm.
   Verlust bis 160° 0,0850 Grm.
   Magnesiumpyrophosphat 0,1008 Grm.
2. Angewandte Substanz 0,1742 Grm.
   Verlust bis 160° 0,0320 Grm.

Berechnet	Gefunden
4,38 pC. Mg; 19,74 pC. H_2O	1. 4,55 pC. Mg; 17,76 pC. H_2O.
	2. 18,37 pC. H_2O.

Dafs hier in beiden Analysen das Krystallwasser etwas niedriger als der Formel entsprechend gefunden worden, erklärt sich dadurch, dafs das Salz schon an der Luft, rascher über Schwefelsäure etwas vom Krystallwasser abgiebt, was am äufserlichen Verwittern desselben erkannt werden konnte.

Basisches Bleisalz, $3[C_6H_4ClSO_4.Pb.C_6H_4ClSO_4] + 2PbO + 4H_2O$. — Bei Versetzen der concentrirten Lösung des α-chlorphenolsulfosauren Kaliums mit neutralem oder auch basischem Bleiacetat entstand eine nur unbedeutende Fällung, welche nach einigem Stehen wieder verschwand. Später nach 12 Stunden war aber eine Ausscheidung von kleinen netten, fast farblosen harten Krystallen erfolgt, in welchen keine Essigsäure entdeckt werden konnte; die ausgeführte Blei- und Wasserbestimmung pafst auf obige Formel.

Angewandte Substanz 0,3535 Grm.
Verlust bis 150° 0,0120 Grm.
Bleisulfat 0,2165 Grm.

Berechnet	Gefunden
43,31 pC. Pb; 3,02 pC. H_2O	43,48 pC. Pb; 3,39 pC. H_2O.

Ein anderes Bleisalz krystallisirt zu erhalten, gelang bei der Leichtlöslichkeit dieses und auch anderer neutraler Schwermetallsalze der Chlorphenolsulfosäure nicht.

Kupfersalz, $C_6H_4ClSO_4.Cu.C_6H_4ClSO_4 + 6H_2O$. — Zur Darstellung dieses Salzes wurde die wässerige Lösung des Baryumsalzes mit äquivalenten Mengen Kupfersulfat zerlegt. Aus dem Filtrat von olivengrüner Farbe konnte jedoch kein zur Anaylse geeignetes Salz erhalten werden, indem das Kupfersalz in Wasser äufserst leicht löslich ist. Die aus der wässerigen Lösung gewonnenen festen Massen wurden nun in Alkohol aufgenommen, worin das Salz ebenfalls mit olivengrüner Farbe leicht löslich ist, und daraus durch Verdunstenlassen bei gewöhnlicher Temperatur kleine grünlichweifse Nadeln erhalten, die kurz über Schwefelsäure getrocknet

und der Analyse unterworfen die Zusammensetzung nach voranstehender Formel ergaben.

Angewandte Substanz 0,5027 Grm.
Verlust bis 140° 0,0795 Grm.
Kupferoxyd 0,0686 Grm.

Berechnet	Gefunden
10,82 pC. Cu; 18,41 pC. H_2O	10,89 pC. Cu; 15,81 pC. H_2O.

Auch hier war wohl durch das Trocknen über Schwefelsäure weniges Krystallwasser verloren. Die Zersetzung des Kupfersalzes beginnt schon bei 160°; seine wässerige Lösung wird in der Wärme theilweise reducirt.

Silbersalz. — Aus der concentrirten Auflösung des α-chlorphenolsulfosauren Kaliums oder Ammoniums fällt mit Silbersalpeter ein flockiger weifser Niederschlag, welcher sich jedoch binnen Kurzem schwärzt. Verdünnte Lösungen werden mit Silbernitrat nicht gefällt. Beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure schieden sich nach einiger Zeit zwar kleine nadelförmige Kryställchen des Silbersalzes aus; sie waren aber von gleichzeitig ausgeschiedenem Silber braun und grau gefärbt und zur Analyse nicht geeignet. Diese Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Weingeist, etwas schwerer in Aether. Ihre Auflösung scheidet in der Kälte langsam, in der Wärme rasch metallisches Silber aus.

Aethyl-α-Chlorphenolsulfosäure.

(*α-Chlorphenetolsulfosäure.*)

Kaliumsalz, $C_6H_3Cl(C_2H_5)SO_4K$. — Um an Stelle des Wasserstoffs im Schwefelsäurereste der α-Chlorphenolsulfosäure Aethyl einzuführen, stellte man Versuche mit dem Kaliumsalz der Sulfosäure an. In einem Kolben wurden zuerst äquivalente Mengen von Kaliumsalz und Jodäthyl, denen

eine gröfsere Portion Alkohol zugegeben war, der längeren Einwirkung bei 100° derart überlassen, dafs bei aufwärts gegebener Stellung eines mit dem Kolben verbundenen Kühlers das stete Zurückfliefsen des Destillats vermittelt, sowie durch ein eng ausgezogenes Verbindungsrohr des Kühlers mit dem Kolben der Druck im Inneren erhöht war. Die in der Wärme klare Lösung erstarrte beim Erkalten zu einer beinahe weifsen Krystallmasse, aus welcher man durch fractionirte Krystallisation das beschriebene, einfach-gewässerte und wasserfreie Kaliumsalz gewann, während nur Spuren von Jodkalium entstanden und nicht die gewünschte Aetherbildung erfolgt war.

Weitere Versuche, die Monoäthylverbindung darzustellen, fielen nicht günstig aus. Dagegen gelang es beim Zusammenbringen von entwässertem Kaliumsalz, dem noch ein Aequivalent Kaliumhydrat zugefügt worden, um möglicherweise zweimal die Aethylgruppe einzuführen, mit dem doppelten Aequivalente Jodäthyl, welches Gemenge einen Tag im zugeschmolzenen Rohre der Temperatur von 140° unterworfen war, das Kaliumsalz derjenigen α-Chlorphenolsulfosäure zu erhalten, welche den Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Aethyl ausgetauscht enthält. Das Einwirkungsproduct hatte ein krystallinisch-breiiges Aussehen und war nur schwach gelblich gefärbt. Die erste Behandlung desselben mit Aether ergab keinen darin löslichen Theil. In Alkohol löste sich das Ganze, wenn auch ziemlich schwer, auf; bei ganz allmäligem Verdunstenlassen krystallisirte dann abwechselnd Jodkalium, unzerlegtes Kaliumsalz und ein eigenthümliches neues Salz in kleinen Krystallgruppen, welches man zuerst aus Weingeist, darauf aus Wasser umkrystallisirte.

Diese Verbindung, das Kaliumsalz der äthylirten α-Chlorphenolsulfosäure, krystallisirt aus seiner wässerigen neutral reagirenden Lösung in schönen, sternförmig vereinten, feinen

seideglänzenden Nadeln, und ist sehr leicht in Wasser, ziemlich schwer in Weingeist und gar nicht in Aether löslich. Sie schmilzt bei 260°, färbt sich aber schon vorher etwas bräunlich.

1. Angewandte Substanz 0,2535 Grm., die nur Spuren von Wasser beim Trocknen verloren hatten, ergaben: Kaliumsulfat 0,0810 Grm.
2. Angewandte Substanz 0,2915 Grm. Kohlensäure 0,3618 Grm.; Wasser 0,0802 Grm.

	Berechnet		Gefunden 1.	2.
C_6	96	34,98	—	33,85
H_6	8	2,92	—	3,05
Cl	35,5	12,93	—	—
K	39	14,21	14,32	—
S	32	11,65	—	—
O_4	64	23,31	—	—
	274,5	100,00.		

Das Salz wurde als wasserfrei befunden. Der Kohlenstoff fiel offenbar wegen immer noch anhängender Spuren von Kaliumsalz der Sulfosäure zu niedrig aus. Auch diese Verbindung zeigte die schöne violette Reaction mit Eisenchlorid.

Isomere der α-Chlorphenolsulfosäure.

Der Theorie nach sind vier Monosulfosäuren des Orthomonochlorphenols, vier des Metamonochlorphenols (1, 3) und zwei des Paramonochlorphenols (1, 4) möglich.

Da nun das durch Einwirkung von Chlor in niederer Temperatur auf Phenol erhaltene Monochlorphenol die Orthostellung besitzt, so würden davon vier isomere Sulfosäuren deriviren. Nur die eine abgehandelte bildete sich in gröfserer Menge, in höherer Temperatur sogar fast ausschliefslich.

Eine zweite Modification, welcher offenbar die Stellung 1, 2, 4 zukommt, wird durch ihr von den Kaliumsalzen der

α-Säure wesentlich verschiedenes Kaliumsalz aufser Zweifel gestellt; sie mag als β-Chlorphenolsulfosäure bezeichnet werden. Zur Gewinnung der freien β-Säure fehlte es an Material. Die dritte und vierte Modification scheinen sich aus schon oben entwickelten Gründen überhaupt nur schwierig zu bilden; ihre Feststellung gelang nicht. Die nach dem Auskrystallisiren des α- und β-Kaliumsalzes in Versuch I gebliebenen leicht löslichen Kaliumsalze enthalten nach mehrfach ausgeführten Kaliumbestimmungen offenbar Dikaliumsalze der α- und β-Sulfosäure, worin also analog dem beschriebenen Dibaryumsalze auch der Wasserstoff der Hydroxylgruppe substituirt ist. Da das verwendete Chlorphenol sehr rein gewesen, so mufsten auch etwa gebildete Antheile von Dichlorphenolsulfosäuren verschwindend klein ausfallen und sich daher der Beobachtung entziehen. Eine Dichlorphenolsulfosäure ist übrigens von Kolbe und Gauhe *) schon beschrieben worden.

β-Chlorphenolsulfosäure.

(*Orthomonochlorphenolparamonosulfosäure.*)

Kaliumsalz, $C_6H_4ClSO_4K$. — Diese Verbindung, deren Darstellungsweise bereits oben angegeben, krystallisirt aus ihrer wässerigen Lösung in kleinen säulenförmigen Krystallen, die zu regelmäfsigen netten Rosetten verwachsen sind und eine gröfsere Härte besitzen, sowie in Wasser etwas schwerer löslich sind, wie das α-Kaliumsalz. Sie geben dieselbe schön violette Reaction mit verdünntem Eisenchlorid, wie die α-Säure. Das Parakaliumsalz ist in Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich. Die mit demselben ausgeführte Kalischmelze lieferte Pyrogallussäure, was insofern auffallend

*) Diese Annalen CXLVII, 76.

erscheinen mufs, als bei dem für die Parasäure bedingten Substitutionsverhältnifs des Chlors und des Schwefelsäurerestes 2, 4 das Auftreten eines anderen Körpers, wie der Pyrogallussäure, erwartet werden konnte. Faſst man jedoch dabei die Beobachtung der leichten Umsetzung von Parasäure in Metasäure schon bei der Temperatur von 100° ins Auge, so mufste bei der beträchtlich höheren Temperatur der Kalischmelze eine Umlagerung des Schwefelsäurerestes vor der Zerlegung offenbar noch leichter eintreten und dann Pyrogallussäure entstehen. Das mit Pyrogallussäure direct in Beziehung stehende Lagerungsverhältnifs 1, 2, 6 erscheint für diese Sulfosäure, ihrem ganzen Verhalten nach, unwahrscheinlich.

Uebrigens läfst sich das β-Kaliumsalz aus Wasser unverändert umkrystallisiren. Es bleibt, bis 250° erhitzt, unverändert, bräunt sich darauf ein wenig, zersetzt sich aber erst über 350° unter Schwärzung und schwachem Aufblähen.

1. Angewandte Substanz 0,2600 Grm.
   Kohlensäure 0,2792 Grm.; Wasser 0,0465 Grm.
2. Angewandte Substanz 0,4415 Grm.
   Kaliumsulfat 0,1540 Grm.

	Berechnet		Gefunden	
			1.	2.
C_6	72	29,21	29,28	—
H_4	4	1,62	1,94	—
Cl	35,5	14,40	—	—
K	39	15,83	—	15,61
S	32	12,98	—	—
O_4	64	25,96	—	—
	246,5	100,00.		

Unterwirft man das Parakaliumsalz der Einwirkung von Salpetersäure (1,40), so wird gerade wie bei der Metaverbindung der Dubois'sche Monochlordinitrokörper gebildet.

Andere Salze der β-Säure konnten wegen Mangel an Material nur in geringer Menge dargestellt werden.

Das Baryumsalz wurde aus Kaliumsalz und Chlorbaryum in blätterig-krystallinischen Aggregaten oder kleinen zu Drusen verwachsenen Nädelchen, welche anscheinend leichter löslich in Wasser, wie das entsprechende α-Baryumsalz sind, erhalten. Durch Versetzen der heifsen concentrirten Lösung dieses Salzes mit Barytwasser scheidet sich, wie es beim Metabaryumsalze des Fall ist, ein in Wasser sehr schwer lösliches Dibaryumsalz als körnig-krystallinischer Niederschlag aus.

Die Salze der Schwermetalle der Parasäure sind, so weit beobachtet, leicht löslich. Die Kupfersalzlösung ist olivengrün; aus der Lösung des Silbersalzes wird in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch Silber reducirt.

Es erübrigt endlich die Bemerkung, dafs bei Verarbeitung der rohen Chlorphenolsulfosäure von Versuch I auf Baryumsalze nach dem Auskrystallisiren des α-Baryumsalzes noch zwei leichter lösliche Baryumsalze aus den letzten Mutterlaugen krystallisirten, doch nicht in so erheblicher Menge, um eingehend untersucht werden zu können.

Die erste dieser Krystallisationen, dem aus β-Kaliumsalz erzeugten Baryumsalz ziemlich ähnlich, erschien in kleinen, beinahe weifsen, warzenförmig gruppirten Nädelchen, welche bei der Analyse nachstehende Zahlen ergaben.

1. Angewandte Substanz 0,3225 Grm.
   Kohlensäure 0,3205 Grm. = 25,79 pC. C.
   Wasser 0,0680 Grm. = 2,34 pC. H.
2. Angewandte Substanz 0,3541 Grm.
   Verlust bis 230° 0,0178 Grm. = 4,94 pC. H_2O.
3. Angewandte Substanz 0,4230 Grm.
   Baryumsulfat 0,1745 Grm. = 24,63 pC. Ba.

Die Formel $C_{12}H_8Cl_2S_2O_8Ba + H_2O$ verlangt 25,25 pC. C, 1,71 pC. H, 3,15 pC. H_2O und 24,03 pC. Ba.

Ein Theil dieses Baryumsalzes wurde mit einer äquivalenten Menge von Kaliumsulfat zerlegt und die erhaltene Kaliumsalzlösung zur Krystallisation verdunstet. Das dann erhaltene, ziemlich leicht lösliche Kaliumsalz zeigte allerdings ein von den früher beschriebenen verschiedenes Ansehen, war aber zu einer genaueren Untersuchung nicht genügend. Eine weitere geringe Krystallisation eines Baryumsalzes folgte dem letztangeführten in seideglänzenden Fidern, welche sich an der Luft bald färbten und bei der Baryumbestimmung nachstehende Werthe ergaben :

Angewandte Substanz 0,3150 Grm.

Verlust bis 160° 0,0205 Grm. = 6,51 pC. H_2O.

Baryumsulfat 0,1180 Grm. = 22,03 pC. Ba.

Die Formel $C_{12}H_8Cl_2S_2O_8Ba + 2H_2O$ verlangt 6,12 pC. H_2O und 23,30 pC. Ba.

Es mufs vor der Hand unbestimmt bleiben, welcher Chlorphenolsulfosäure die beiden letzten Verbindungen angehören.

Chlorphenoldisulfosäuren.

Disulfosäuren des Orthochlorphenols sind der Theorie nach sechs möglich. Zu ihrer Bildung ist eine doppelt so grofse Menge von Schwefelsäure erforderlich, wie für die Monosulfosäuren, auch geht diese Bildung nicht gerade schwer von Statten; doch lag es nicht in unserem Plane, uns ausführlich mit diesen Körpern zu beschäftigen.

Eine solche Disulfosäure, welche bei Anwendung eines Schwefelsäureüberschusses auf Chlorphenol und längerer Einwirkung bei 100° entstanden war, wurde indessen in ihrem Baryumsalze untersucht. Bei dem später eingehaltenen Verfahren der Sulfosäuredarstellung konnte die Bildung von Disulfosäuren beinahe vermieden werden; die bei Verarbei-

tung der Monosulfosäuren auf Kaliumsalze etwa anhängende kleine Menge von Disulfosäure blieb auch gleich Anfangs fast ganz bei dem überschüssigen Baryumcarbonat. Die disulfosauren Baryumsalze sind sehr schwer löslich, daher auch ziemlich leicht von den monosulfosauren zu sondern. Das erwähnte, in weifsen krustenförmigen Aggregaten erhaltene, anscheinend wasserfreie und in Wasser sehr schwer lösliche Baryumsalz ergab bei der Analyse die folgenden Werthe:

Angewandte Substanz 0,4110 Grm. (über Schwefelsäure getrocknet). Verlor bis 150° kein Wasser.

Baryumsulfat 0,2290 = 32,60 pC. Ba.

Formel $C_6H_3ClS_2O_7Ba$ verlangt 32,34 pC. Ba.

---

2. Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf die Chlorphenolsulfosäuren;

von *Denselben.*

Da die Nitrirung der erhaltenen Chlorphenolsulfosäuren in mehrfacher Beziehung von Interesse erscheinen mufste, so haben wir auch diesem Gegenstande eine aufmerksame Bearbeitung gewidmet.

Wir trugen die feste Sulfosäure, wie sie direct aus Chlorphenol und Schwefelsäure erhalten werden, in kleinen Portionen in Salpetersäure von 1,40 spec. Gewicht unter guter Abkühlung ein. Zuerst erfolgte ruhige Auflösung; bald aber begann die Ausscheidung eines hellgelben körnig-krystallinischen oder fein nadelförmigen, in kaltem Wasser fast unlöslichem, keinen Schwefel mehr enthaltenden Nitroproductes. Man fällte nach einiger Zeit mit kaltem Wasser

und süfste damit aus. Das nach Chlorpikrin riechende Filtrat lieferte beim langsamen Verdunsten noch wenige etwas gröfsere und langblätterige Krystalle derselben Substanz, später eine Krystallisation von Oxalsäure.

Der eine von uns hat schon im vorigen Jahre die Notiz *) bekannt gegeben, dafs bei diesem Nitrirungsprocefs Chlordinitrophenol von 80 bis 81° Schmelzpunkt auftritt, also aus der Sulfosäure der Schwefelsäurerest ausgeschieden, dagegen zweimal die Nitrogruppe eingeführt wird. Dieselbe Erscheinung beobachteten Darmstaedter und Wichelhaus**) beim Nitriren der α-Naphtolsulfosäure. Es ist bereits früher bemerkt worden, dafs dieses Chlordinitrophenol durch Nitriren unseres Chlorphenols erhalten wurde; das aus der Sulfosäure erzielte Product fällt sogleich viel reiner aus.

Obgleich die nitrirte Substanz im Wesentlichen die Eigenschaften des genannten Chlordinitrophenols zeigte, lag doch die Vermuthung nahe, dafs es Antheile anderer Nitrokörper enthalte. Das Orthochlordinitrophenolkalium ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, dabei sehr krystallisationsfähig. Wir versuchten daher, dieses schwer lösliche Kaliumsalz von etwa vorhandenen, leichter löslichen Kaliumsalzen durch fractionirte Krystallisation zu trennen, was in der That gelang.

Man übergofs das Nitroproduct mit viel Wasser, sättigte mit Kaliumcarbonat und engte die tief blutrothe Lösung durch Verdampfen entsprechend ein. Schon während des Erkaltens schossen die hochrothen langen feinen Nadeln des Orthochlordinitrophenolkaliums reichlich an, ein herrlicher Anblick. Nach vollständigem Erkalten und Stehen über Nacht war der gröfste Theil dieses Salzes aus der Lösung krystallisirt;

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft II, 698.

**) Diese Annalen CLII, 298.

nach weiterem Einengen erfolgte nur mehr Weniges davon, wohl aber später ein ziegelrothes körniges und zuletzt ein leicht lösliches zinnoberrothes Kaliumsalz, dieses in feinen flachen kurzen Nädelchen.

Man reinigte die Salze sorgfältig durch häufiges Umkrystallisiren und zerlegte sie darauf in wässeriger Auflösung mittelst verdünnter Salpetersäure. Das erste Salz lieferte dergestalt reines Dinitrochlorphenol von 80 bis 81° Schmelzpunkt, aus dem zweiten wurde ebenfalls ein Monochlordinitrophenol von 114° Schmelzpunkt, aus dem dritten ein Dichlornitrophenol von 106° Schmelzpunkt abgeschieden. Die Menge der beiden letzteren, offenbar neuen Nitrokörper betrug zusammen etwa 10 pC. vom Ganzen, der dritte war dabei in der geringeren Menge vorhanden.

Eine Nitrochlorphenolsulfosäure konnte man bei diesen Versuchen nicht erhalten. Wir behandelten umgekehrt das erste Dinitrochlorphenol mit concentrirter Schwefelsäure. Hierbei erfolgte unter Auflösung Entwickelung von NO_2, später schieden sich kleine körnige helle Kryställchen aus, wahrscheinlich die gewünschte Säure, von deren Isolirung nahm man jedoch vorläufig Abstand.

Dinitrochlorphenol von 80,5° Schmelzpunkt.
(α-Chlordinitrophenol, Faust und Saame.)

Diese Verbindung wurde zuerst von Dubois*) aus reinem Orthochlorphenol von 41° Schmelzpunkt und 218° Siedepunkt dargestellt, später von Faust und Saame**) aus Mononitrochlorphenol von 86 bis 87° Schmelzpunkt und aus flüchtigem Nitrophenol, zuletzt von Engelhardt und

*) Zeitschrift für Chemie 1867, 205.

**) Diese Annalen Suppl.-Bd. VII, 190.

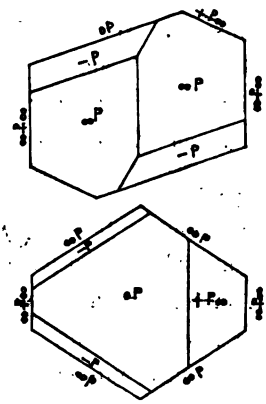
Latschinoff *) aus α-Dinitrodichlorbenzol durch Einführen von HO gegen Cl mittelst Sodalösung. Wir erhielten dieselbe sowohl aus Orthochlorphenol als auch aus α- und β-Orthochlorphenolsulfosäure durch Nitration, und zwar am Einfachsten aus ihrem Kaliumsalze durch Zerlegung mit Salpetersäure.

Dieser schöne Nitrokörper von hellgelber, fast schwefelgelber Farbe ist in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich, reichlicher, doch immer noch schwer, in heifsem und daraus in feinen Nadeln oder langen Blättern krystallisirend. Von Schwefelsäure und Salpetersäure wird er leicht aufgenommen und aus solcher Lösung auf Wasserzusatz zum gröfsten Theil und körnig-krystallinisch wieder niedergeschlagen. Er löst sich leicht in Weingeist und Aether, daraus in schönen prismatischen Krystallen anschiefsend, wie schon Körner beobachtete, ebenfalls leicht in Chloroform, und kann daraus in ziemlich grofsen harten, Anfangs ganz klaren glasglänzenden, später leicht trübe werdenden prismatischen Krystallen erhalten werden, die äufserlich, auch mit ihrer gewöhnlich dunkelgelben Farbe an Kandiszucker erinnern.

Das Krystallsystem, dem dieser Körper angehört, ist das monokline mit den beobachteten Formen $0P.-P.+P\infty.$ $\infty P.\infty P\infty.$ Zwei und mehr Individuen sind häufig nach $\infty P\infty$ verwachsen, wonach auch Spaltbarkeit; der Bruch ist muschelig.

Die monokline Krystallform leitet sich aus den folgenden Messungen ab, welche Herr F. Hessenberg an mehreren, besonders nett ausgebildeten Krystallen anzustellen die Gefälligkeit hatte, nämlich :

*) Zeitschrift für Chemie 1870, 234.



$\infty P : \infty P = 64^0 34'$
$0P : +P\infty = 137^0 40'$
$0P : \infty P\infty = 109^0 30'$

Aus diesen drei Winkeln als Grundwerthen folgt

$< C = 109^0 30'.$

und das Verhältnifs der drei Diagonalen

$a : b : c$*) $= 0{,}59553 : 1 : 0{,}73070$

sowie ferner :

$+P\infty : \infty P\infty = 112^0 50'$
$0P : \infty P = 100^0 16'12''$; gemessen $100^0 17'$
$0P : -P = 132^0 44'22''$; gemessen $132^0 0'$
$-P : \infty P = 147^0 31'50''$.

Die Krystalle sind wasserfrei. Der Schmelzpunkt dieser Säure liegt nach mehreren Versuchen bei 80,5° (81° Dubois, Faust und Saame; 80° Engelhardt und Latschinoff), der Erstarrungspunkt bei 68,5° (69° Dubois, Faust und Saame); bei etwas höherer Temperatur sublimirt sie in kleinen Nadeln, bei raschem Erhitzen erfolgt Verpuffung. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig und verbreitet einen eigenthümlichen safranartigen Geruch. Das Pulver derselben sowie ihrer Salze reizt zum Niesen, welche Eigenschaft sie mit anderen nitrirten Phenolen theilt. Ihr Geschmack ist bitter. An der Luft färbt sie sich röthlich, wahrscheinlich durch Ammoniakaufnahme, und ertheilt den Gegenständen, womit sie in Berührung kommt, eine intensiv röthlichgelbe Farbe. Gläser, welche zu ihrer Aufbewahrung dienen, werden bald gelb beschlagen.

*) a Orthodiagonale, b Klinodiagonale, c Hauptaxe.

Salze. — Die Salze dieses Dinitrochlorphenols krystallisiren im Allgemeinen leicht und schön, sind gewöhnlich gelb oder roth, sowie schwerlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; bei starkem Erhitzen verpuffen sie. Sie färben intensiv röthlichgelb. Zu ihrer Darstellung bediente man sich der kohlensauren Oxyde, frisch gefällt bei metallischen Basen. Dubois giebt nur wenige kurze Notizen über dieselben; analysirt wurde das Baryumsalz von Faust und Saame, das Natriumsalz von Engelhardt und Latschinoff.

Kaliumsalz, $C_6H_2Cl[NO_2]_2OK$. — Lange feine glänzende, bei durchfallendem Licht schön morgenroth gefärbte, bei auffallendem Licht fast weifs erscheinende, in der Flüssigkeit einen grünlichgelben Metalllüstre zeigende Nadeln. Sie sind sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, wenig in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Die Salzlösung ist orangeroth, gesättigt fast blutroth.

Angewandte Substanz 0,5456 Grm.
Kaliumplatinchlorid 0,5505 Grm.

Berechnet	Gefunden
15,21 pC. K	15,13 pC. K.

Ammoniumsalz, $C_6H_2Cl[NO_2]_2ONH_4$. — In kaltem Wasser und Weingeist ziemlich schwer, doch leichter wie das Kaliumsalz lösliche, orange- bis ockergelbe, bei auffallendem Licht grünlichweifs erscheinende feine glänzende Nadeln. Sie sind wasserfrei und sublimiren langsam über 120°, verflüchtigen sich auch allmälig mit Wasserdämpfen.

Natriumsalz, $C_6H_2Cl[NO_2]_2ONa + 3H_2O$. — Wird aus Wasser als scharlachrothe, zu Drusen gruppirte Krystallisation gewonnen, welche in ihrem Habitus an Flechtenarten erinnert, in kaltem Wasser schwer, leichter in heifsem, ziemlich schwer in Weingeist und fast gar nicht in Aether löslich ist. Aus weingeistiger Lösung erhielt man kleine rothe Nädelchen. Das wasserfreie Salz ist mehr gelbroth.

Angewandte Substanz 0,4560 Grm.

Verlust bis 140° 0,0833 Grm.; Natriumsulfat 0,1120 Grm.

	Berechnet	Gefunden
Na	7,81	7,93
$3H_2O$	18,34	18,26.

Baryumsalz, $C_6H_2Cl[NO_2]_2O.Ba.C_6H_2Cl[NO_2]_2O + H_2O$. — Feine seideglänzende, gewöhnlich verfilzte Nadeln von hell safrangelber Farbe. Sie sind selbst in heifsem Wasser sehr schwer löslich, ebenfalls schwerlöslich in Weingeist.

Angewandte Substanz 0,4750 Grm.

Verlust bis 150° 0,0160 Grm.; Baryumsulfat 0,1900 Grm.

	Berechnet	Gefunden
Ba	23,22	23,52
H_2O	3,05	3,37.

Bleisalz, $C_6H_2Cl[NO_2]_2O.Pb.C_6H_2Cl[NO_2]_2O + H_2O$. — Auch in heifsem Wasser äufserst schwer lösliche, feine seideglänzende gelbe Nädelchen, getrocknet etwas dunkler gelb. Durch Bleilösung fällt aus der Auflösung eines dinitrochlorphenylsauren Salzes ein flockiger, fast orangerother Niederschlag.

Angewandte Substanz 0,3271 Grm.

Verlust bis 120° 0,0090 Grm.; Bleisulfat 0,1569 Grm.

Ueber 120° erhitzt trat schwache Zersetzung ein.

	Berechnet	Gefunden
Pb	31,86	32,70
H_2O	2,73	2,75.

Kupfersalz, $C_6H_2Cl[NO_2]_2O.Cu.C_6H_2Cl[NO_2]_2O + 2H_2O$. — Safrangelbe, in Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln. Bei langsamem Verdunsten der Lösung erhielt man nette platte Säulchen von braungelber Farbe.

Angewandte Substanz 0,2756 Grm.

Verlust bis 150° 0,0192 Grm.; Kupferoxyd 0,0398 Grm.

	Berechnet	Gefunden
Cu	6,74	6,96
$2H_2O$	11,88	11,52.

Silbersalz, $C_6H_2Cl[NO_2]_2OAg$. — Die Auflösung des Dinitrochlorphenol-Kaliums oder -Ammoniums giebt mit Silbernitrat einen carmoisinrothen Niederschlag, der, aus heifsem Wasser umkrystallisirt, feine hochrothe, das Licht grüngelb reflectirende Nadeln des Silbersalzes liefert. Es ist wasserfrei, sehr schwer in Wasser, etwas mehr in Weingeist auflöslich.

Aethylsalz oder *Dinitrochlorphenetol*, $C_6H_2Cl[NO_2]_2OC_2H_5$. — Wird leicht beim Behandeln der Silberverbindung mit Jodäthyl erhalten, und scheidet sich aus alkoholischer Auflösung in langen flachen, beinahe farblosen seideglänzenden Nadeln oder bei langsamem Verdunsten in wohlausgebildeten schiefrhombischen tafelförmigen blafsgelben Krystallen aus. Der Aethyläther dieses Dinitrochlorphenols schmilzt bei 54 bis 55°, erstarrt wieder bei 44°, ist in höherer Temperatur flüchtig und riecht ziemlich stark, aber nicht unangenehm safranartig. Er ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

Dinitrochlorphenol von 114° Schmelzpunkt.

Dieser Nitrokörper wurde aus der gelinde erwärmten Auflösung des vorerwähnten ziegelrothen Kaliumsalzes durch verdünnte Salpetersäure in hellgelben Blättchen abgeschieden. Er ist schwer löslich in Wasser, doch beträchtlich löslicher als sein eben beschriebenes Isomeres, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Aus viel Wasser erfolgte seine Krystallisation in feinen haarförmigen Nadeln, in flachen Säulchen aus Alkohol, aus Chloroform in netten blafsgelben quadratischen Tafeln.

Der Schmelzpunkt dieses Phenols wurde bei 114°, der Erstarrungspunkt bei 104° gefunden; über den Schmelzpunkt erhitzt sublimirt es in zarten glänzenden Blättchen, auch mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich langsam, dabei in Blätt-

chen oder flachen Nadeln sich wieder ansetzend. Es riecht schwach safranartig, stechend. Beim Erwärmen mit Salpetersäure blieb es unverändert, ist daher wahrscheinlich auf ein anderes Chlorphenol und zwar auf Parachlorphenol zu beziehen. Die *Salze* sind beträchtlich löslicher als diejenigen des vorhergehenden Phenols, krystallisiren auch nicht so schön und besitzen meistens eine hellrothe Farbe.

Faust und Saame*) beschrieben ein Dinitrochlorphenol von 111° Schmelzpunkt; aber weder die angegebenen Eigenschaften der Säure, die in unregelmäfsig sechsseitigen Tafeln aus Chloroform krystallisirte, noch diejenigen ihrer Salze passen auf unsern Körper.

Kaliumsalz, $C_6H_2Cl[NO_2]_2OK + H_2O$. — Zu kleinen Wärzchen gruppirte oder ästige, an gewisse Flechtenarten erinnernde ziegelrothe Aggregate, die ziemlich löslich in Wasser sind, schwer in Weingeist und kaum in Aether. Wasserfrei ist dieses Salz blendend carmoisinroth.

1. Angewandte Substanz 0,5155 Grm.
   Verlust bis 140° 0,0302 Grm.; Kaliumsulfat 0,1655 Grm.
2. Angewandte Substanz 0,4184 Grm.
   Verlust bis 150° 0,0261 Grm.; Kaliumsulfat 0,1350 Grm.
3. Angewandte Substanz 0,3080 Grm.
   Chlorsilber 0,1718 Grm.
4. Angewandte Substanz 0,3406 Grm.
   Kohlensäure 0,3250 Grm.; Wasser 0,0485 Grm.

	Berechnet	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C_6	26,23	—	—	—	26,02
H_4	1,46	—	—	—	1,58
Cl	12,93	—	—	13,16	—
K	14,21	14,38	14,47	—	—
H_2O	6,55	5,86	6,24	—	—

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. VII, 196.

Ammoniumsalz, $C_6H_2Cl[NO_2]_2ONH^4 + H_2O$. — Orangegelbe, in Wasser ziemlich lösliche Nädelchen, die beim Trocknen unter Abgabe des Krystallwassers sich röthen. Sie verflüchtigen sich allmälig über 120°.

Angewandte Substanz 0,3421 Grm.

Verlust bis 100° 0,0180 Grm.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	6,88	5,27.

Baryumsalz, $C_6H_2Cl[NO_2]_2O.Ba.C_6H_2Cl[NO_2]_2O + 2H_2O$. — Krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen ockergelben Nädelchen, die getrocknet orangeroth werden.

Angewandte Substanz 0,2972 Grm.

Verlust bis 160° 0,0174 Grm.; Baryumsulfat 0,0580 Grm.

	Berechnet	Gefunden
Ba	22,54	22,92
$2H_2O$	5,92	5,75.

Silbersalz. — Wurde durch Fällen der wässerigen Auflösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat als rother Niederschlag erhalten, der aus heifsem Wasser in kleinen körnigen hellrothen Kryställchen anschofs.

Mononitrodichlorphenol von 106° Schmelzpunkt.

Das in Wasser am Leichtesten lösliche Kaliumsalz aus dem nitrirten Chlorphenolsulfosäurengemenge lieferte beim Zerlegen seiner wässerigen Auflösung mit Salpetersäure ein Mononitrodichlorphenol als krystallinischen flockigen hellschwefelgelben Niederschlag, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, sehr schwer löslich in Wasser. Es krystallisirt aus viel heifsem Wasser in kleinen flachen hellgelben Nädelchen oder Blättchen, ebenfalls in Blättchen aus wässerigem Weingeist, aus Alkohol bei langsamer Verdunstung in ästig vereinigten Nadeln, welche bitter schmecken, wie alle diese Nitrokörper und geruchlos sind. Schmelzpunkt 106°, Erstarrungspunkt 96°. Höher erhitzt, sublimiren feine

Nädelchen; bei raschem starkem Erhitzen erfolgt Verpuffung. Auch diese Verbindung ist mit Wasserdämpfen flüchtig, dabei einen schwachen, nicht unangenehmen moschusartigen Geruch entwickelnd. Von mäfsig conc. Schwefelsäure wird sie auch beim Erwärmen unter Auflösung nicht verändert, erwärmte starke Salpetersäure verwandelt sie in Dinitrochlorphenol von 80 bis 81° Schmelzpunkt.

Die beiden Dichlornitrophenole von Seifart*) (Schmelzpunkt 125°) und Fischer, Faust und Saame**) (121 bis 122° Schmelzpunkt) erscheinen beim Vergleichen der angegebenen Eigenschaften der Säuren und Salze vom vorliegenden verschieden.

Angewandte Substanz 0,2410 Grm.; über Schwefelsäure getrocknet.

Chlorsilber 0,3284 Grm.

	Berechnet	Gefunden
$C_6H_3Cl_2NO_2O$	34,13 pC. Cl	33,71 pC. Cl.

Die gelb oder roth gefärbten *Salze* sind, so weit untersucht, in Wasser ziemlich leicht auflöslich.

Kaliumsalz, $C_6H_2Cl_2NO_2OK$. — Krystallisirt aus Wasser in kurzen flachen, oftmals drusenförmig gruppirten, lebhaft zinnoberrothen Nädelchen, die im reflectirten Lichte einen grünlichgelben metallischen Glanz zeigen. Sie sind selbst in kaltem Wasser ziemlich leicht auflöslich, weniger in Weingeist, kaum in Aether. Das Salz ist wasserfrei.

1. Angewandte Substanz 0,4330 Grm. (vor dem Trocknen 0,4390 Grm.).
   Kaliumsulfat 0,1511 Grm.
2. Angewandte Substanz 0,4282 Grm. (vor dem Trocknen 0,4318 Grm.).
   Kaliumsulfat 0,1526 Grm.

---

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. VII, 198.

**) Diese Annalen Suppl.-Bd. VII, 180, 195.

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
K	15,85	15,64	15,97.

Ammoniumsalz. — Hochgelbe Nädelchen.

Baryumsalz, $C_6H_2Cl_2NO_2O.Ba.C_6H_2Cl_2NO_2O + H_2O$. — Wird aus heifsem Wasser in kleinen netten säulenförmigen orangegelben Krystallen erhalten, welche in Wasser und Weingeist ziemlich schwer löslich sind.

Angewandte Substanz 0,2625 Grm.
Verlust bis 160° 0,0085 Grm.
Baryumsulfat 0,1070 Grm.

	Berechnet	Gefunden
Ba	24,08	23,95
H_2O	3,16	3,24.

Silbersalz. — Der aus Ammoniumsalzlösung durch Silbernitrat gefällte rothe Niederschlag krystallisirte aus viel heifsem Wasser in röthlichgelben seideglänzenden Nädelchen.

---

3. Dinitrochlorphenol von 69° Schmelzpunkt;

von *Theodor Petersen.*

Der Schwefelsäurerest der Chlorphenolsulfosäuren wird noch bei Einwirkung beträchtlich verdünnterer Salpetersäure als solcher von 1,40 spec. Gew. leicht entfernt; fortgesetzte Versuche in dieser Richtung haben mich aber auf ein weiteres interessantes Dinitrochlorphenol geführt.

Ich arbeitete diesmal mit einer Salpetersäure von nur 1,33 spec. Gew. und kühlte dabei sehr gut ab. Bei Anwendung noch schwächerer Säure erhielten Faust und Saame Mononitrochlorphenol. Die in kleinen Portionen eingetragene rohe Chlorphenolsulfosäure löste sich ohne Entwickelung

von rothen Dämpfen ruhig auf; dann schied sich ein krystallinischer gelber Nitrokörper aus, der mit kaltem Wasser weiter gefällt und damit gewaschen wurde. Ich verwandelte denselben mittelst Kaliumcarbonat in Kaliumsalz und beförderte die wässerige Lösung desselben zur Krystallisation. Und siehe da, es erscheint ein ganz anderes Kaliumsalz, wie erwartet, auch schwer löslich in kaltem Wasser, doch nicht so schwer wie das Dubois'sche, nicht in feinen hochrothen Nadeln, sondern in flachen glänzenden braunrothen Blättern, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser überaus schön und characteristisch ausfielen. Ihr wässerige Auflösung ist tief braunroth. Ich bemerke bei dieser Gelegenheit, dafs die *Verschiedenheit der verwandten Nitrokörper des Phenols in den Kaliumsalzen am meisten in die Augen zu springen pflegt.* Bei wiederholten Versuchen wurde dieses Salz auch wohl mit dem nadelförmigen gemengt erhalten, indessen allmälig bei 100 Gramm davon angesammelt. Durch Zerlegung mit Salpetersäure erhielt ich Dinitrochlorphenol von 69° Schmelzpunkt.

Man braucht dasselbe nur kurze Zeit mit starker Salpetersäure, etwa von 1,40 spec. Gew. oder selbst schwächerer Säure bis zur Auflösung zu erwärmen, oder aber nur mit ziemlich starker Schwefelsäure eben so zu behandeln, *so wird es in das Isomere von 80,5° Schmelzpunkt übergeführt.* Nach dem Ausfällen mit Wasser und Binden an Kali erfolgt nun die Ausscheidung des langnadelförmigen rothen Kaliumsalzes der Dubois'schen Säure.

Dieser neue Nitrokörper, den ich übrigens auch bei Behandlung von Chlorphenol mit nicht zu starker Salpetersäure zu beobachten Gelegenheit hatte, scheint mir identisch zu sein mit demjenigen, dessen Engelhardt und Latschinoff *)

*) Zeitschrift für Chemie 1870, 234.

kürzlich Erwähnung thaten; wenigstens stimmen die Schmelzpunkte beinahe überein. Sie erhielten nämlich aus den beiden isomeren Dinitrodichlorbenzolen von Jungfleisch bei Behandlung mit Sodalösung auch zwei Dinitrochlorphenole α (80° Schmelzpunkt) und β (70° Schmelzpunkt).

Die Mutterlaugen von den Krystallisationen des braunrothen blätterigen Dinitrochlorphenolkaliums lieferten bei weiterem Verdunsten dasselbe ziegelrothe Dinitrochlorphenolkalium, dessen in der vorigen Abhandlung Erwähnung geschah, und zwar in derselben, allerdings geringen relativen Menge, wie früher. Aus dieser Thatsache, sowie daraus, dafs ich dieses Dinitrochlorphenol nach dem wiederholten Behandeln mit Salpetersäure unverändert wieder erhielt und nicht in das Isomere von 80° Schmelzpunkt überführen konnte, folgere ich, dafs es sich von einem anderen Chlorphenol ableitet, als Orthochlorphenol, und zwar von Parachlorphenol; denn das früher verwendete Chlorphenol hatte bei den Kalischmelzen nie Brenzcatechin, wohl aber nach mehreren Reactionen etwas Resorcin neben dem Hydrochinon geliefert. Aus reiner α-Chlorphenolsulfosäure ferner konnte ich diesen Nitrokörper nicht erhalten. Die Constitution desselben scheint mir daher am Wahrscheinlichsten $\overset{1,2,3,4}{HO\quad\quad Cl}$ zu sein.

Die letzten Mutterlaugen enthielten noch geringe Antheile leicht löslicher Kaliumsalze von Nitrokörpern, indessen war das früher beobachtete Dichlornitrophenol bei einem zu dessen Gewinnung angestellten Versuch nicht rein zu erhalten.

Das neue, aus seinem Kaliumsalz abgeschiedene Dinitrochlorphenol ist in kaltem Wasser sehr wenig auflöslich, mehr

in heifsem, und krystallisirt daraus in feinen, oft büschel- oder kreuzförmig vereinigten Nadeln. Es ist übrigens etwas leichter löslich in Wasser wie sein Isomeres von 80° Schmelzpunkt. Die Säure wird leicht aufgenommen von Alkohol und Aether und krystallisirt daraus in prismatischen Krystallen; noch leichter wird sie von Chloroform aufgelöst, doch aus solcher Auflösung erst bei Syrupconsistenz strahlig-krystallinisch wieder ausgeschieden. Sie färbt sich an der Luft röthlich.

Dieses Phenol schmilzt bei 69°, erstarrt wieder bei 60°, sublimirt bei weiterem Erhitzen langsam in feinen Nadeln und verpufft in höherer Temperatur. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

Sehr merkwürdig ist die leichte Umwandlung in sein Isomeres (α) durch Auflösen in Salpetersäure oder Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen, ein Verhalten, welches sich denjenigen des α- und β-Dinitrochlorbenzols an die Seite stellt, indem diese beiden substituirten Benzole nach Jungfleisch *) leicht ineinander übergehen.

Die *Salze* dieses Phenols krystallisiren gut, sind gewöhnlich gelb oder roth von Farbe und in Wasser schwer löslich, doch im Allgemeinen etwas löslicher wie diejenigen der isomeren α-Säure. Zu ihrer Darstellung dienten die kohlensauren Metalloxyde.

Kaliumsalz, $C_6H_2Cl[NO_2]_2OK$. — Es krystallisirt aus heifsem Wasser in ziemlich langen und breiten, anscheinend rhombischen Blättern von bräunlich-granatrother Farbe und prachtvollem goldenem, ins Grüne spielendem Metallglanz. Besonders schön ist das Farbenspiel nach dem Auskrystallisiren in der Flüssigkeit. Die Krystalle sind wasserfei, schwer löslich in Wasser, doch etwas leichter wie die

*) Vgl. Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1868, 346.

α-Verbindung, sehr schwer in Alkohol, kaum in Aether. Ihre wässerige Auflösung ist braunroth bis dunkelblutroth gefärbt.

Die Analysen gaben folgende Resultate.

1. Angewandte Substanz 0,5740 Grm.
   Kaliumsulfat 0,1935 Grm.

Ich ermittelte den Alkaligehalt in diesem und ähnlichen Fällen rasch und sicher durch Digeriren mit wenig Schwefelsäure, Verdampfen, Abrauchen, Wiederanfeuchten mit einigen Tropfen Schwefelsäure und vorsichtiges Abglühen mit Ammoniumcarbonat bis zum constanten Gewicht.

2. Angewandte Substanz 0,4285 Grm.
   Chlorsilber 0,2425 Grm.

3. Angewandte Substanz 0,3086 Grm.
   Kohlensäure 0,3150 Grm.; Wasser 0,0365 Grm.

	Berechnet		Gefunden		
			1.	2.	3.
C_6	72	28,07	—	—	27,84
H_2	2	0,78	—	—	1,35
Cl	35,5	13,84	—	13,99	—
K	39	15,21	15,14	—	—
N_2	28	10,92	—	—	—
O_5	80	31,18	—	—	—
	256,5	100,00.			

Natriumsalz, $C_6H_2Cl[NO_2]_2ONa + 7H_2O$. — In Wasser ziemlich schwer lösliche ziegelrothe, voluminöse, flechtenartige Krystallisation, die aus Weingeist in kleinen rothen Nädelchen zu erhalten ist. Aus Wasser habe ich das Natriumsalz nicht in rothen Nadeln beobachtet, wie Engelhardt und Latschinoff von dem ihrigen angeben.

Angewandte Substanz 0,4500 Grm.
Verlust bis 140° 0,1575 Grm.; Natriumsulfat 0,0902 Grm.

	Berechnet	Gefunden
Na	6,27	6,49
$7H_2O$	34,38	35,00.

Ammoniumsalz, $C_6H_2Cl[NO_2]_2ONH_4$. — Wird aus heifsem Wasser in schönen, glänzenden, ockergelben, langen, flachen, schiefrhombischen Nadeln oder Blättchen erhalten. Es krystallisirt wasserfrei, ist in Wasser und auch in Weingeist ziemlich löslich, auch flüchtig, doch schwerer wie sein Isomeres (α).

Baryumsalz, $C_6H_2Cl[NO_2]_2O.Ba.C_6H_2Cl[NO_2]_2O + H_2O$. — Feine seideglänzende citrongelbe, in Wasser sehr schwer, in Weingeist schwer lösliche Nadeln, welche nach dem Entwässern hell orange gefärbt sind.

Angewandte Substanz 0,3426 Grm.

Verlust bis 150° 0,0098 Grm.; Baryumsulfat 0,1353 Grm.

	Berechnet	Gefunden
Ba	23,22	23,23
H_2O	3,05	2,90.

Silbersalz, $C_6H_2Cl[NO_2]_2OAg$. — Wird durch Fällen der Ammoniumsalzlösung mit Silbersalpeter als scharlachrother Niederschlag abgeschieden, der in Wasser und Weingeist sehr schwer auflöslich ist. Aus viel heifsem Wasser krystallisiren kleine blätterige Kryställchen von granatrother Farbe, welche bei auffallendem Lichte grünlichgelb metallisch glänzen und wasserfrei sind.

Aethylsalz oder (β)-*Dinitrochlorphenetol*, $C_6H_2Cl[NO_2]_2OC_2H_5$. — Das Silbersalz wird schon beim Uebergiefsen mit Jodäthyl zerlegt, durch gelindes Erwärmen die Reaction vollendet. Der weingeistige Auszug liefert dann fast farblose, lange flache seideglänzende Nadeln oder Blätter. Das β-Dinitrochlorphenoläthyl schmilzt bei 51°, erstarrt wieder bei 38°, später sublimirt es. Sein Geruch ist ziemlich stark und nicht gerade angenehm safranartig. Es ist beinahe unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

4. Ueber die Constitution der Nitrochlorphenole; von *Demselben.*

Da die Zahl der bekannten, gleichzeitig nitrirten und gechlorten Phenole nunmehr eine ganz ansehnliche geworden, so will ich dieselben jetzt kurz im Zusammenhange vorführen und dazu ihre Constitution discutiren.

Ich mufs mit einer Verhandlung über das flüchtige Nitrophenol beginnen, ob dasselbe nämlich als ein Metakörper (1,3) oder ein Parakörper (1,4) aufzufassen ist. Zahlreiche Schlüsse über den inneren Bau der nitrirten Phenole verlangen zuerst Klarheit über diesen Gegenstand. Zuletzt hat sich Riess darüber geäufsert *). Er sieht das flüchtige Nitrophenol als Paraphenol an und stützt diese Annahme auf die Thatsache, dafs ein nach Graebe entschiedener Parakörper, die Methylparaoxybenzoësäure, beim Nitriren dasselbe Dinitrophenol liefert wie die beiden bekannten Mononitrophenole, wobei doch wohl eine Nitrogruppe an Stelle der Carboxylgruppe getreten sei. Ich erachte den letzteren Schlufs für nicht zutreffend; denn bei jener tief eingreifenden Reaction kann ebensowohl CO_2 von seinem H abgespalten und ein anderes H nitrirt worden sein. Die Methylverbindung eben desselben Dinitrophenols entsteht in der That beim Nitriren des Methyläthers der Salicylsäure, wodurch jener Schlufs weiter entkräftet wird.

Nach dem gegenwärtigen Stande unserer Erfahrungen mufs ich vielmehr das flüchtige Nitrophenol für eine Metaverbindung ansehen, hauptsächlich aus den folgenden Gründen.

1. Die beiden bekannten Nitrophenole liefern nach den Untersuchungen von Körner u. A. ein und dasselbe Dini-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft III, 781.

trophenol, was mit der Stellung 1,3 des flüchtigen Nitrophenols sehr gut harmonirt; wenn letzteres 1,4 wäre, durften füglich wohl einmal zwei verschiedene Dinitrophenole erhalten worden sein. Auch die Pikraminsäure geht durch Deamidirung in dasselbe Dinitrophenol über, und bei dieser steht die Amidogruppe, wie mir scheint, wohl an Stelle 4, da bei theilweiser Reduction des Dinitrophenols nach Körner ebenfalls die äufsere Nitrogruppe amidirt wird. Körner *) hat sich denn auch entschieden für die Metastellung des flüchtigen Nitrophenols ausgesprochen. Auch die neueren Arbeiten von Clemm **) über nitrirte Benzole sprechen für diese Ansicht, namentlich seine Beobachtung, dafs sowohl aus gewöhnlichem Dinitrophenol durch Umtausch von Cl gegen HO, als auch aus Chlorbenzol durch Nitriren ein und dasselbe Chlordinitrobenzol entsteht.

2. Nitrophenolsulfosäure bereitete Kekulé aus flüchtigem Nitrophenol und Schwefelsäure; Kolbe und Gauhe bedienten sich zu deren Darstellung der Phenolparasulfosäure. Nach den über beide Producte vorliegenden Beschreibungen bin ich geneigt, sie für identisch und 1,3,4 constituirt anzusehen. Wie dem aber auch sei, die letztgenannten Herren sagen ausdrücklich ***), dafs nur die längere Zeit auf 100° erwärmte Phenolsulfosäure, also Kekulé's Parasäure 1,4, das nitrirte Phenol, die bei gewöhnlicher Temperatur bereitete Sulfosäure, d. i. Metasäure 1,3 dagegen wenig oder gar nichts von Nitrophenolsulfosäure zu liefern im Stande sei. Dieses Verhalten ist auffallend, wenn das flüchtige Nitrophenol 1,4, aber leicht begreiflich, wenn letzteres 1,3 angenommen wird.

---

*) Zeitschrift für Chemie 1868, 322.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft III, 126.

***) Diese Annalen CXLVII, 72.

3. Ein gewissermafsen Verwandter des flüchtigen Nitrophenols, die gewöhnliche Nitrobenzoësäure, besitzt, beiläufig bemerkt, ebenfalls die Metastellung, da nach vorhergegangener Amidirung oder Azotirung aus derselben leicht Oxybenzoësäure entsteht, nach Meyer's *) schöner Beobachtung ein Metakörper. Ich unterlasse nicht, noch darauf aufmerksam zu machen, dafs Schmitt **) das Diazophenol, Jodphenol und Chlorphenol aus flüchtigem Nitrophenol augenscheinlich für Metakörper hält, ohne indessen den directen Nachweis davon angegeben zu haben.

Auf ein anderes sehr brauchbares Beweismittel werde ich im Zusammenhange mit anderen Thatsachen noch zu reden kommen.

Somit lege ich bei den folgenden Betrachtungen für das flüchtige Nitrophenol die Metastellung zu Grunde, werde jedoch weitere Versuche zur endgültigen Entscheidung dieser wichtigen Frage in Angriff nehmen. Solcher Phenole, welche gleichzeitig Chlor und die Nitrogruppe enthalten, sind nunmehr neun resp. eilf aufzuführen.

Monochlormononitrophenole.

Bekannt ist nur eines, welches Faust und Saame ***) sowohl durch vorsichtiges Nitriren von Orthochlorphenol, als auch durch Einführen von Chlor in das flüchtige Nitrophenol darstellten. Es ist nach meiner Auffassung 1,2,3, d. i. *α-Orthochlornitrophenol*; Schmelzpunkt 86 bis 87°. Bei weiterem Nitriren verwandelt es sich in Dubois' Dinitrochlorphenol.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft III, 114.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft I, 70 und II, 51.

***) Diese Annalen Suppl.-Bd. VII, 191.

Monochlordinitrophenole.

1. Dinitrochlorphenol von 80,5° Schmelzpunkt, von Dubois aus Orthochlorphenol, von Faust und Saame auch aus flüchtigem Nitrophenol durch Chloriren und darauffolgendes Nitriren, von Engelhardt und Latschinoff aus α-Dinitrodichlorbenzol mit Natriumcarbonat, und wie im Vorhergehenden entwickelt, aus den Orthochlorphenolsulfosäuren erhalten, ist offenbar 1,2,3,4 oder *α-Orthochlordinitrophenol.*

Ich mufs an dieser Stelle wieder eine kleine Einschaltung machen. Dichlorbenzol von 53° Schmelzpunkt, woraus Jungfleisch seine beiden Dinitrochlorbenzole und Engelhardt und Latschinoff die entsprechenden Dinitrochlorphenole erhielten, mufs ein Orthokörper sein, wenn daraus α-Dinitrochlorphenol gebildet wird, in welchem Cl gegen HO ausgetauscht wurde. Das feste Dibrombenzol von 89° Schmelzpunkt besitzt aber nach den neuesten Beobachtungen von Meyer*) die Parastellung; denn nach Fittig's Methode mit Jodmethyl und Natrium, darauf mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure behandelt, entsteht daraus Terephtalsäure. Da nach Mayer **) aus Monobromphenol und PBr_5 dasselbe Dibrombenzol erzeugt wird, so mufs auch das aus Brom und Phenol resultirende Monobromphenol 1,4 sein, eine Annahme, welche schon Kekulé in seinem Lehrbuche ***) gemacht hat. Die Eigenschaften des Monobromphenols sind übrigens von denen des Orthomonochlorphenols auch sehr verschieden, jenes ein leicht zersetzbares, bei — 18° noch nicht erstarrendes Oel, dieses ein ganz constanter, bei 41° schmelzender krystallisirter Körper. Körner erhielt indessen bei Ein-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft III, 753.

**) Diese Annalen CXXXVII, 221.

***) Bd. II, S. 553.

wirkung von Kohlensäure und Natrium auf Monobromphenol Oxybenzoësäure *), einen Repräsentanten der Metareihe, woraus weiter folgt, dafs das gewöhnliche Monobromphenol beträchtliche Mengen von Metabromphenol enthält. Wird Phenol jodirt, so entsteht, ebenfalls nach Körner, Ortho- und Metajodphenol, nach Hlasiwetz und Weselsky **) unter Umständen auch Parajodphenol. Bei einmaliger directer Einführung von Cl, Br, J, NO_2 und SO_3 in Phenol ist die Reaction also jedesmal verschieden, und zwar entstehen, wie es scheint, regelmäfsig wenigstens zwei Isomere neben einander, bald das eine, bald das andere in überwiegender Menge, je nach den äufseren Umständen, nämlich bei

Cl	Br	J	NO_2	SO_3
1, 2	1, 3***)	1, 2	1, 2	1, 3
1, 4	1, 4	1, 3; 1, 4	1, 3	1, 4.

Jeder substituirende Theil geht eben seinen besonderen Weg. Dafs Cl und NO_2 bei der Substitution in einem und demselben Körper verschiedene Plätze einnehmen, wiesen auch Beilstein und Kuhlberg †) für das Toluol nach. Wenn aber das gewöhnliche Dichlorbenzol 1,2 und das gewöhnliche Dibrombenzol 1,4, so müssen sich danach im Benzol zwei Chloratome mehr anziehen, wie zwei Bromatome.

2. Dinitrochlorphenol von 69° Schmelzpunkt (dasjenige von Engelhardt und Latschinoff [β] von 70° Schmelzpunkt sehe ich vorläufig als identisch mit dem meinigen an) geht durch Auflösen in Salpetersäure, ja schon in Schwefel-

*) Zeitschrift für Chemie 1868, 327.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft II, 523.

***) Ich glaube, dafs auch 1,2 direct gebildet wird (siehe unten).

†) Diese Annalen CXLVI, 333 und CL, 296.

säure unter Erwärmen in α-Phenol von 80,5° Schmelzpunkt über, mufs also eine dem letzteren verwandte Lagerung besitzen. Ich halte nun dafür, dafs in diesem Falle die beiden Nitrogruppen zunächst neben die Gruppe HSO_3 traten, und dann erst SO_3 sich abspaltete, die Constitution dieses Phenols daher 1,2,4,5 ist, welcher ich als *β-Orthochlordinitrophenol* Ausdruck gebe. Das β-Dichlordinitrobenzol von Engelhardt und Latschinoff ist dann ebenfalls 1,2,4,5, eine recht symmetrische Stellung, nämlich die beiden benachbarten Cl von den beiden benachbarten NO_2 je durch H geschieden. Das α-Dichlordinitrobenzol sehe ich, wie aus dem Vorhergehenden folgt, als 1,2,3,4 an; bei Ersetzung von Cl durch HO wird in diesem Falle das von NO_2 entferntere Cl (1) betroffen, bei dem β-Dichlordinitrobenzol kann das eine oder andere Chloratom jene Rolle spielen, es bleibt sich bei der von mir vorgeschlagenen Stellung gleich.

3. Die früher mit dem Chlorphenol ausgeführten Kalischmelzen reagirten nie auf Brenzcatechin, doch deuteten mehrere Thatsachen, namentlich die wiederholt beim Vermischen mit Eisenchlorid im ersten Augenblick beobachtete Violettfärbung darauf hin, dafs neben dem reichlich gebildeten Hydrochinon etwas Resorcin vorhanden, dem Orthochlorphenol also ein wenig Parachlorphenol anhängend gewesen. Das Dinitrochlorphenol des ziegelrothen Kaliumsalzes von 114° Schmelzpunkt ist ferner nicht zufällig, sondern bei mehreren Nitrirungen von Chlorphenolsulfosäure in relativ gleicher, wenn auch nicht sehr grofser Menge erhalten worden. Es verwandelt sich beim Erwärmen mit Salpetersäure nicht in α-Orthochlordinitrophenol, sondern bleibt unverändert; bei zu heftiger Einwirkung wird Oxalsäure gebildet, einmal wurde auch Pikrinsäure beobachtet. Ich bin daher geneigt, dieses Phenolderivat von Parachlorphenol abzuleiten und *α-Parachlordinitrophenol* 1,2,3,4 zu nennen.

4. Faust und Saame gewannen aus einem Rückstande, der beim Abdestilliren von flüchtigem Chlornitrophenol mit Wasserdämpfen zurückgeblieben war, durch weiteres Nitriren ein Dinitrochlorphenol von 111° Schmelzpunkt, aus Wasser in gelben Blättchen, aus Chloroform in unregelmäfsig sechsseitigen Tafeln krystallisirend; Seifart eben dasselbe aus Orthonitrophenol (allerdings wohl nicht ganz reinem, sondern dinitrophenolhaltigem) durch Chloriren und Nitriren. Meine anfängliche Vermuthung, dafs es mit dem vorhergehenden vielleicht identisch, hat sich nicht bestätigt; dazu differiren die von Faust und Saame beschriebenen Salze wesentlich von jenen. Ich bin nun der Ansicht, dafs in diesem Nitrokörper Cl auf der einen und $2NO_2$ auf der anderen Seite unmittelbar neben HO stehen, das Derivat also als 1,2,5,6 oder *γ-Orthochlordinitrophenol* aufzufassen ist, was mir um so wahrscheinlicher erscheint, als weder Faust und Saame, noch Seifart bei dessen Bildung unter Anwendung von rother rauchender Salpetersäure Pikrinsäure beobachtet zu haben erwähnen.

5. Griefs *) beschrieb schon vor längerer Zeit ein Dinitrochlorphenol von 103° Schmelzpunkt, welches er aus stark gechlortem, offenbar Di- oder selbst Trichlorphenol enthaltendem Phenol durch heftige Nitration bereitet hatte. Stenhouse **) erhielt ebendasselbe aus Pikrinsäure und Chlorjod. Nach den über diese Verbindung vorliegenden Angaben ist sie von den vorher aufgeführten verschieden. Wenn Pikrinsäure 1,2,3,4 ist, so bleibt nach meinen Auseinandersetzungen nur übrig, in diesem Falle Cl an Platz 3 anzunehmen und NO_2 bei 2 und 4, diese Substanz daher als *α-Metachlordinitrophenol* 1,2,3,4 zu bezeichnen.

*) Diese Annalen CIX, 286.

**) Daselbst CXLV, 362.

Dichlormonnitrophenole.

Die Nitrirung des Phenols geht auch mit rauchender Salpetersäure nur an drei Plätzen vor sich, zwei Wasserstoffplätze werden nicht angegriffen; man wird unwillkürlich an das dritte Acetylen des Benzols dabei erinnert. Sind im Phenol bereits zwei Wasserstoffplätze gechlort, so kann durch Salpetersäure noch einmal die Nitrogruppe eingeführt werden; bei heftiger Nitrirung wird nach meinen und mehreren anderen Beobachtungen eines von den zwei Chloratomen ziemlich leicht durch NO_2 ersetzt, das dem HO angelagerte, wie mir scheint, am Schwersten. Pikrinsäure entsteht schwierig aus den Dinitrochlorphenolen, bei zu heftiger Einwirkung der Salpetersäure bildet sich gewöhnlich Oxalsäure. Uebrigens habe ich Pikrinsäure aus Dinitrochlorphenol von 114° Schmelzpunkt beobachtet; wenn in diesem das Cl an Stelle 4 steht, wie ich annehme, so ist es in dieser äuseren Stellung auch wohl zum Austausch geneigter. Ich bin im Stande, drei isomere Dichlornitrophenole aufzuführen.

1. Aus Orthonitrophenol entsteht nach Seifart*) leicht durch Chloreinwirkung digechlortes Orthonitrophenol, nach meinem Dafürhalten 1,2,3,4; es mag *α-Orthonitrodichlorphenol* heifsen. Schmelzpunkt 125°. Nach erfolgter Amidirung und Azotirung liefert es nach demselben Chemiker Dichlorphenol von 65° Schmelzpunkt und 218 bis 220° Siedepunkt, welches ich als 1,3,4 auffasse.

2. In reines digechlortes Phenol von 43° Schmelzpunkt und 210° Siedepunkt führte Fischer einmal die Nitrogruppe ein, umgekehrt in flüchtiges Nitrophenol Faust und Saame zweimal Chlor. Die letzteren verwandelten auch Chlornitrophenol (siehe oben) durch Chlor in Dichlornitrophenol.

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. VII, 198.

Diese Körper zeigten dieselben Eigenschaften und schmolzen bei 121 bis 122°. Wenn flüchtiges Nitrophenol 1,3, so ist dieses Derivat augenscheinlich 1,2,3,4 und als *α-Metanitrodichlorphenol* zu bezeichnen. Schmitt und Glutz*) erhielten ebendasselbe Phenol durch Chloriren von Nitrophenolsulfosäure (siehe oben), wobei SO_3 leicht abgespalten wird. Auch diese Bildungsweise spricht für meine Ansicht. Dichlorphenol von 43° Schmelzpunkt würde daher 1,2,4 sein, welcher Meinung meines Wissens auch Kekulé ist. Wenn aber das gewöhnliche Dichlorphenol und das gewöhnliche Dinitrophenol offenbar verschieden gelagert und ersteres wahrscheinlich 1,2,4 ist, so ergiebt sich daraus ein neuer Beweis für die Metastellung des flüchtigen Nitrophenols.

Da Chlorbenzoësäure nach Dembey**) Oxybenzoësäure liefert, also 1,3 ist, so mufs Dichlorbenzoësäure 1,3,4 sein; denn Chlorbenzoësäure und Parachlorbenzoësäure 1,4 geben nach Beilstein und Kuhlberg***) dieselbe Dichlorbenzoësäure. In der digechlorten Benzoësäure ziehen also zwei Chloratome einander an, und es zeigte dieses Beispiel das Entgegengesetzte wie im genannten Dichlorphenol und die für jeden Fall eigenthümliche Art der Substitution.

3. Das aus dem Chlorphenolsulfosäurengemenge durch Nitriren in geringer Menge gewonnene Dichlornitrophenol von 106° Schmelzpunkt verdankt seine Entstehung augenscheinlich einem Dichlorphenol, welches dem angewandten Chlorphenol anhaftete, woraus sich auch die etwas hohen Chlorbestimmungen des Chlorphenols erklären. Seine früher angegebenen Eigenschaften weichen erheblich von denjenigen

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft II, 52.

**) Diese Annalen CXLVIII, 221.

***) Daselbst CLII, 224.

der beiden vorstehenden Dichlornitrophenole ab. Bei Einwirkung von concentrirter Salpetersäure entsteht daraus α-Dinitrochlorphenol. Ich muſs danach die Ansicht vertreten, daſs sich dieser Nitrokörper von einem noch unbekannten Dichlorphenol 1,2,3, welches bei dem sehr vorsichtigen Chloreinführen in das erkaltete Phenol sich neben Orthochlorphenol gebildet hatte und anhängend geblieben war, ableitet und als α-*Paranitrodichlorphenol* 1,2,3,4 aufzufassen ist.

Trichlormononitrophenole und *Trichlordinitrophenole.*

Aus dem Aethyläther des Trichlorphenols von 67 bis 68° Schmelzpunkt, wohl 1,2,3,4, erhielt Faust*) bei Einwirkung eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure in der Kälte einen Körper, den er für die Aethylverbindung von Trichlornitrophenol oder Trichlornitrophenetol hält, aber nicht analysirte; bei Einwirkung desselben Säuregemisches in gelinder Wärme entsteht nach demselben Beobachter das Aethylsalz des Trichlordinitrophenols oder Trichlordinitrophenetol, in welcher Verbindung wohl das α-*Trichlordinitrophenol* 1,2,3,4,5,6, und zwar die beiden Nitrogruppen bei 5 und 6 angenommen werden darf.

Ich stelle die behandelten Nitrochlorphenole nach meiner Auffassung noch tabellarisch zusammen, wie folgt:

*) Diese Annalen CXLIX, 152.

Monochlormononitrophenole.

α-Orthochlormononitrophenol. Schm. 86,5°, Faust und Saame

C_6HO
Cl
NO_2
H
H
H

Monochlordinitrophenole.

α-Orthochlordinitrophenol. Schm. 80,5°, Dubois, Faust und Saame, Engelhardt und Latschinoff, Petersen und Bähr	β-Orthochlordinitrophenol. Schmelzp. 66°, Petersen; 70° Engelhardt und Latschinoff.	γ-Orthochlordinitrophenol. Schmelzp. 111°, Faust und Saame.	δ-Metachlordinitrophenol. Schmelzp. 109°, Griefs, Stenhouse.	α-Parachlordinitrophenol. Schmelzp. 114°, Petersen und Bähr.
C_6HO	C_6HO	C_6HO	C_6HO	C_6HO
Cl	Cl	Cl	NO_2	NO_2
NO_2	H	H	Cl	NO_2
NO_2	NO_2	NO_2	NO_2	Cl
H	NO_2	NO_2	H	H
H	H		H	H

Dichlormononitrophenole.

α-Orthonitrodichlorphenol. Schmelzp. 125°, Seifart.	α-Metanitrodichlorphenol. Schm. 121,5°, Fischer, Faust und Saame.	α-Paranitrodichlorphenol. Schmelzp. 106°, Petersen und Bähr.
C_6HO	C_6HO	C_6HO
NO_2	Cl	Cl
Cl	NO_2	Cl
Cl	Cl	NO_2
H	H	H
H	H	H

Trichlormononitrophenole.

α-Trichlormononitrophenol, nach Faust.

C_6HO
Cl
Cl
Cl (?)
NO_2
H

Trichlordinitrophenole.

α-Trichlordinitrophenol, nach Faust.

C_6HO
Cl
Cl
Cl
NO_2
NO_2

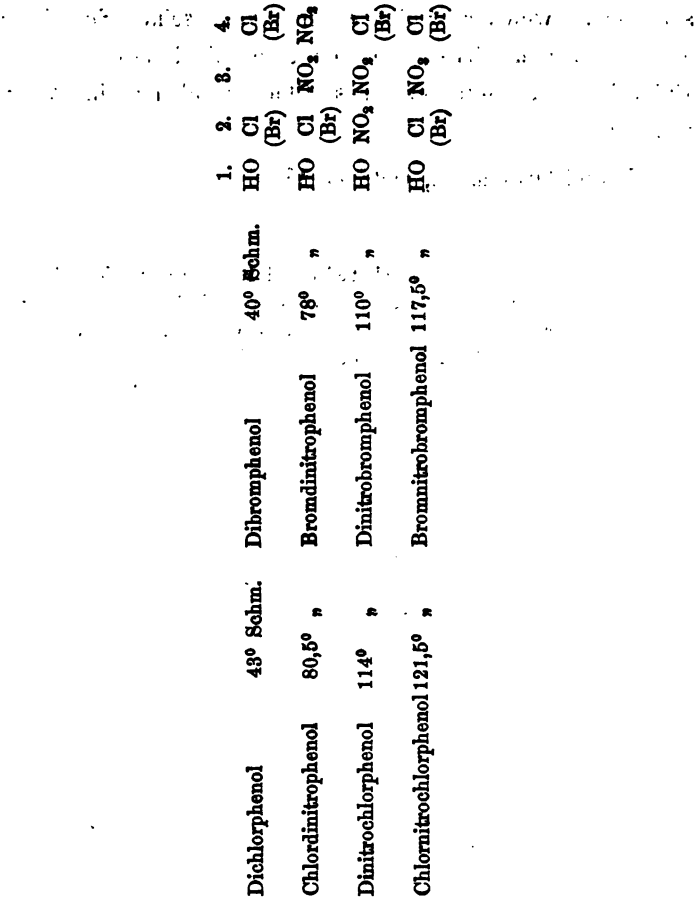
Nach meiner vorhergegangenen Auseinandersetzung kommt dem digechlorten Phenol von 43° Schmelzpunkt die Stellung 1,2,4 zu. Digebromtes Phenol von 40° Schmelzpunkt scheint ebenfalls 1,2,4 zu sein; es liefert beim Nitriren Dibromnitrophenol (α-Metanitrodibromphenol 1,2,3,4, wie ich glaube) von 117 bis 118° Schmelzpunkt nach Körner*); ebendasselbe Phenolderivat entsteht nach Brunck**) aus flüchtigem Nitrophenol durch zweimalige Bromeinführung. Es correspondirt augenscheinlich mit dem Dichlornitrophenol von 121 bis 122° Schmelzpunkt (α-Metanitrodichlorphenol). Noch auf zwei weitere offenbar correspondirende gechlorte und gebromte Nitrophenole, welche durch die Arbeiten von Körner und Brunck bekannt geworden sind, möchte ich gleichzeitig aufmerksam machen. Dinitrobromphenol von 78° Schmelzpunkt, aus flüchtigem Nitrophenol durch Bromiren und Nitriren erzeugt, ist das augenscheinliche Gegenstück des α-Orthochlordinitrophenols von 80,5° Schmelzpunkt. Da es auch aus dem rohen Monobromphenol durch Nitriren erhalten wurde, sollte man danach geneigt sein, das Monobromphenol 1,2 zu schreiben, was mit anderen Erfahrungen (siehe oben) indessen nicht übereinstimmen würde, wenn man nicht annimmt, dafs das Monobromphenol ein Gemenge der drei nach der Theorie möglichen Isomeren ist, bald das eine, bald das andere vorwiegend. Dinitrophenol liefert beim Bromiren nach Laurent***) Dinitrobromphenol von 110° Schmelzpunkt, nach meiner Auffassung Parabromdinitrophenol 1,2,3,4 und entsprechend dem vorbeschriebenen α-Parachlordinitrophenol von 114° Schmelzpunkt. In beiden wird Cl und Br ziemlich leicht durch NO_2 ersetzt und Pikrinsäure

*) Zeitschrift für Chemie 1868, 322.

**) Zeitschrift für Chemie 1867, 202.

***) Revue scientif. VI, 65.

gebildet, welches Verhalten meine Annahme unterstützt. In den erwähnten Fällen liegt nun der Schmelzpunkt des gechlorten Derivates um 3 bis 4° höher als derjenige des gebromten; ein Verhältnifs, welches man als Gesetzmäfsigkeit anzusehen geneigt wird, und welches einen gewifs nicht zu unterschätzenden Beweis für die genau correspondirende Lagerung der betreffenden Verbindungen, welche ich noch einmal neben einander zu stellen nicht unterlasse, abgiebt.



Der behandelte Gegenstand ist für die Theorie der aromatischen Verbindungen wichtig genug, um schliefslich den Wunsch besonders auszusprechen, die Fachgenossen möchten meine Deutungen weiter prüfen und discutiren. Die Untersuchungen über substituirte, insbesondere nitrirte Phenole werde ich fortsetzen, zunächst directe Versuche über die Stellung der Nitrogruppe im flüchtigen Nitrophenol anstellen, sowie versuchen, aus Dichlorbenzoësäure Dichlorbenzol 1,2 abzuscheiden, welcher Versuch indessen seine Schwierigkeiten *) haben dürfte, daneben auch die Darstellung einer Chlornitrophenolsulfosäure aus Chlornitrophenol in Angriff nehmen.

Frankfurt a. M., October 1870.

---

*) Nach Versuchen von Beilstein und Kuhlberg (diese Annalen CLII, 230) wird aus Dichlorbenzoësäure bei Behandlung mit concentrirter Salpeterschwefelsäure nicht CO_2 abgespalten, sondern Hübner's α-Chlornitrobenzoësäure gebildet.

Studien über die Constitution des Diamylens;

von *W. v. Schneider.*

Guthrie*) hat meines Wissens zuerst den Namen Olefine zur Bezeichnung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} gebraucht. Ich nenne dieselben *Olene*. Die bis jetzt bekannten Olene lassen sich wesentlich in zwei Klassen trennen. Die erste Klasse umfafst alle diejenigen, welche aus Verbindungen von der Zusammensetzung $C_nH_{2n+1}R$ **) durch Ausscheidung von HR gebildet werden können. Ich nenne sie *Monoolene*. In die zweite Klasse lassen sich diejenigen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} einreihen, welche durch Polymerisirung von Gliedern der ersten Klasse entstanden sind. Ich nenne sie *Polyolene*.

Die gegenwärtige Abhandlung beschäftigt sich mit dem Studium der Constitution eines Polyolens, dessen Molecul durch Vereinigung von zwei Moleculen eines Monoolens entstanden ist. Es wird daher wohl als gerechtfertigt erscheinen, wenn ich mich zunächst mit der Frage beschäftige, wie das entsprechende Monoolen constituirt ist. Da die Ansichten der Chemiker über die Monoolene im Allgemeinen noch nicht in Uebereinstimmung gebracht sind, so möchte es sich empfehlen, die verschiedenen Ansichten neben einander zu stellen, und die Thatsachen, welche zu deren Stütze dienen, bezüglich ihrer Beweiskraft mit einander zu vergleichen.

Von den bis jetzt bekannten ist das einfachst zusammengesetzte Monoolen das Aethylen.

---

*) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 129 (1861); diese Annalen CXIX, 88 Anm. (1861).

**) Unter R verstehe ich ein einatomiges Radical.

Wenn wir in der allgemeinen Formel C_nH_{2n} zunächst $n = 1$ setzen; so resultirt freilich die Verbindung CH_2, das Methylen, welche das erste Glied der Reihe der Monoolene bilden würde. Dieses konnte aber trotzdem, dafs sich mehrere Chemiker auf verschiedenem Wege bemüht haben, es darzustellen, bis jetzt nicht gewonnen werden.

Meines Wissens hat es zuerst Perrot *) versucht, das Methylen darzustellen, indem er voraussetzte, dafs CH_3Cl in höherer Temperatur in CH_2 und HCl zerfalle. Er bekam neben Sumpfgas und Kohlenoxyd hauptsächlich Aethylen. Er spricht deshalb die Ansicht aus, dafs das Methylen im freien Zustande nicht existiren könne, dafs vielmehr im Entstehungsmomente zwei Molecule desselben sich zu einem Molecul Aethylen vereinigen **).

Zu ähnlichen Resultaten gelangte Butlerow ***), als er es versuchte, dem von ihm entdeckten Methylenjodür †) die zwei Atome Jod durch Alkalimetalle zu entziehen. Später liefs Butlerow ††) auf Methylenjodür Quecksilber, Kupfer, Quecksilber und Chlorwasserstoffsäure, Kupfer und Wasser einwirken, allein auch diese Versuche ergaben höhere Producte der Reihe C_nH_{2n}.

Olewinsky †††) erhielt beim Behandeln von Methylalkohol mit Phosphorsäureanhydrid wesentlich Propylen.

---

*) Perrot, Ann. chim. phys. [3] XLIX, 94; diese Annalen CI, 375 (1857).

**) Genau genommen könnte man nach dieser Bildungsweise des Aethylens dieses selbst schon als ein Polyolen ansehen. Da aber dieses aus Verbindungen C_2H_5R unter Abscheidung von HR gebildet werden kann, so rechnen wir es zu den Monolenen.

***) Butlerow, diese Annalen CXI, 242 (1859).

†) Daselbst CVII, 110 (1858).

††) Butlerow, Zeitschrift für Chemie IV, 465 (1861).

†††) Mittheilung von Erlenmeyer, Zeitschrift für Chemie 1862, 519.

Wenn man sich von der Constitution des trotz dieser negativen Resultate möglicherweise existenzfähigen Methylens eine Vorstellung machen will, so kann dasselbe nur dem Kohlenoxyd entsprechend constituirt sein :

$$= C\begin{matrix}H\\H\end{matrix} \qquad\qquad = C = O.$$

Nach den bisher gemachten Erfahrungen müssen wir sagen, dafs sich zwei Kohlenstoffatome nicht mit einander vereinigen lassen, wenn je zwei ihrer Affinitäten durch ein Sauerstoffatom gesättigt sind, dafs dagegen die Vereinigung derselben sehr leicht von Statten geht, wenn statt des Sauerstoffatoms etwa zwei Wasserstoffatome vorhanden sind.

Das Olen C_2H_4, das Aethylen, tritt als Zersetzungsproduct sehr vieler kohlenstoffhaltigen Verbindungen, wenn dieselben hohen Temperaturen ausgesetzt werden, auf. Die einfachste Bildungsweise ist die aus Weingeist, wenn derselbe mit wasserentziehenden Substanzen behandelt wird, oder aus Aethyljodür, bei der Behandlung mit weingeistigem Kali.

Bei der Betrachtung der Constitution des Weingeistes und des Aethyljodürs

CH_3	CH_3
|	|
CH_2	CH_2
|	|
OH	J
Weingeist	Aethyljodür

könnte man sich denken, dafs bei der Bildung des Aethylens im ersten Fall Hydroxyl, im zweiten Fall Jod mit einem Atom Wasserstoff von dem Kohlenstoffatom wegtreten, mit welchem die genannten Radicale verbunden sind, demnach die Constitution des Aethylens durch die Formel

$$\begin{Bmatrix}CH_2\\CH\end{Bmatrix}$$

ausgedrückt wird.

Diese Ansicht hat Kolbe *) zuerst ausgesprochen und er vertritt dieselbe noch heute, wie in seinem Vortrag über die chemische Constitution der Kohlenwasserstoffe S. 28 zu lesen ist. Er denkt sich in dem Aethylen zweiwerthigen Kohlenstoff als Grundradical und erklärt das Aethylen für Methylen, in welchem ein Atom Wasserstoff durch Methyl vertreten ist :

$$\left.\begin{matrix} H_3C \\ H \end{matrix}\right\} C.$$

Lothar Meyer **) ist der Ansicht, dafs das freie Aethylen die Constitution besitze, welche durch die Formel

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ = CH \end{matrix}$$

ausgedrückt ist. Er spricht sich dahin aus, dafs in Körpern, welche so leicht wie Aethylen und seine Homologen Verbindungen eingehen, die Annahme einer mehrfachen Vereinigung der Kohlenstoffatome, welche sehr leicht durch die Verwandtschaft irgend eines anderen Elementes, z. B. des Chlors, gelöst werden könne, Schwierigkeiten habe. Nach ihm scheint sich in diesen Fällen die Annahme ungesättigter Affinitäten dem Verhalten der Stoffe viel besser anzupassen. Sie hat, wie Lothar Meyer meint, in sich durchaus keine philosophische Schwierigkeit : „dafs einmal unter besonderen Umständen eine oder mehrere Affinitäten ungesättigt bleiben, kann nicht auffallen; viel eher würde es wunderbar sein, wenn solche ungesättigte Affinitäten nicht vorkämen.“ Diese Annahme ist nach Lothar Meyer aufserdem nothwendig zur Erklärung der Isomerie der zwei verschiedenen Verbindungen C_2H_3Cl, von denen die eine Regnault ***) aus

*) Kolbe, Vortrag über die Constitution der Kohlenwasserstoffe, Braunschweig 1869, S. 28.

**) Lothar Meyer, diese Annalen CXXXIX, 285 (1866).

***) Regnault, Ann. chim. phys. LVIII, 308 (1835).

Elayl, die andere Harnitz-Harnitzky *) aus Phosgen und Aldehyd erhielt.

Wir wissen gegenwärtig, nach Veröffentlichung der Versuche von Kekulé und Th. Zinke **), dafs die von Harnitz-Harnitzky beschriebene Verbindung gar nicht existirt; dieser von Lothar Meyer angeführte Fall zwingt uns also nicht im Geringsten, ungesättigte Affinitäten anzunehmen.

Erlenmeyer hat, gestützt auf die oben angeführten Resultate, welche Perrot einerseits und Butlerow anderseits bei ihren Versuchen der Darstellung von Methylen gewonnen hatten, schon in der Zeitschrift für Chemie 1862, 28 das Aethylen für eine Verbindung von der Constitution

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}$$

erklärt.

Dafs diese Annahme nicht allgemein als richtig, ja nicht einmal als wahrscheinlich angenommen worden ist, geht aus verschiedenen Publicationen, die in den folgenden Jahren gemacht wurden, deutlich genug hervor. Erlenmeyer hat deshalb im Jahre 1866 in den Verhandlungen des naturhistorischen Vereins zu Heidelberg seine Ansichten durch Mittheilung von Versuchen, die in seinem Laboratorium von Dr. B. Tollens und von ihm selbst ausgeführt wurden, zu stützen gesucht.

Es ist eine unbestrittene Thatsache, dafs von der Zusammensetzung $C_2H_4Cl_2$, $C_2H_4Br_2$, C_2H_4O je zwei Verbindungen existiren, die nicht identisch, sondern isomer sind. Als Ursache der Isomerie von Aethyliden und Aethylenchlorür

*) Harnitz-Harnitzky, Compt. rend. XLVIII, 649 (1859).

**) Kekulé und Th. Zinke, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin, 1870, III. Heft, 129.

einerseits und Aethylidenoxyd und Aethylenoxyd anderseits haben bisher die meisten Chemiker, wie schon die Namen der Verbindungen andeuten, das Vorhandensein von zwei isomeren Radicalen von der Zusammensetzung C_2H_4 angenommen. Wanklyn und Thann *) gelang es aus der Verbindung des Aethylens mit Jod und der mit Chlor das erstere mit Hülfe von Natrium wieder abzuscheiden. Das so erhaltene Aethylen hat alle Eigenschaften des schon sehr früh bekannten ölbildenden Gases. Von dem Aethylidenchlorür war durch Regnault **) bekannt, dafs es über Kalium destillirt werden kann, ohne im Geringsten angegriffen zu werden. Tollens ***) brachte unter günstigeren Bedingungen (Erhitzen auf 180 bis 200° im zugeschmolzenen Glasrohr) Natrium mit Aethylidenchlorür zusammen. Er war der Ansicht mancher Chemiker, dafs die Kohlenwasserstoffe C_2H_4 mit derselben Bildungsweise der Affinitätsäquivalente ihrer Bestandtheile austreten, wie sie in den Verbindungen vorhanden ist, d. h. dafs die Kohlenwasserstoffe im freien Zustand an denselben Stellen, wo sie z. B. in den Chlorüren mit Chlor in Verbindung stehen, ungesättigte freie Affinitätsäquivalente besitzen. Er erwartete deshalb aus dem Aethylidenchlorür einen von dem Aethylen verschiedenen Kohlenwasserstoff C_2H_4 zu erhalten.

Erlenmeyer war der entgegengesetzten Meinung und erwartete, als Tollens diese Versuche in seinem Laboratorium ausführte, aus dem Aethylidenchlorür denselben Koh-

---

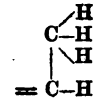
*) Wanklyn und Thann, diese Annalen CXII, 201 (1859).

**) Regnault, diese Annalen XXXIII, 316 (1840), („éther hydrochlorique monochloruré" R.) aus Ann. chim. phys. LXXI, 360 (1839). „La liqueur provenant de l'action du chlore sur l'éther hydrochlorique chauffée avec le potassium distille sans subir d'altération, et le potassium conserve son brillant métallique."

***) Tollens, diese Annalen CXXXVII, 311 (1866).

lenwasserstoff wie aus dem Aethylenchlorür, d. h. Aethylen. In der oben erwähnten Abhandlung entwickelt Erlenmeyer die Gesichtspunkte, von denen er bei dieser Voraussetzung ausging. Dieselben sind auch noch gegenwärtig mit die Hauptstützpunkte für die Constitution, und zwar für die doppelte Bindung der beiden Kohlenstoffatome im Aethylen.

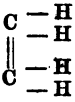
Da Erlenmeyer es für unmöglich hält, dafs in irgend welchen Kohlenstoffverbindungen Atome Kohlenstoff vorkommen, welche eine *unpaare* Anzahl freier Affinitätsäquivalente besitzen, so kann nach ihm, wenn in dem freien Kohlenwasserstoff C_2H_4 zwei freie Affinitätsäquivalente angenommen werden, derselbe nur durch die folgende Formel ausgedrückt werden:



(I);

denn die einzige Kohlenstoffverbindung, in welcher wir heute gezwungen sind freie Affinitätsäquivalente anzunehmen, ist nach Erlenmeyer das Kohlenoxyd, und dieses enthält deren zwei an einem Atom Kohlenstoff.

Ist dagegen das freie Aethylen ein gesättigter Kohlenwasserstoff, so ist nach Erlenmeyer für denselben nur die einzige relative Constitution möglich, welche durch folgende Formel ausgedrückt wird:



(II.).

Das Experiment, welches von Tollens angestellt wurde, hat gelehrt, dafs durch Natrium aus Aethylidenchlorür dasselbe C_2H_4 frei gemacht wird, wie aus Aethylenchlorür, d. h. aus beiden Chlorüren wird Aethylen ausgeschieden. Kommt nun diesem Aethylen die mit I. oder II. bezeichnete Constitution zu? Ist das im freien Zustande bestehende Aethylen

eine vollständig oder partiell gesättigte Verbindung? Erlenmeyer entscheidet diese Frage durch nachfolgende Betrachtung:

Aus den Versuchen von Regnault*) und Tollens ist bekannt, dafs vom Kalium und Natrium das Aethylidenchlorür weit schwieriger zersetzt wird, als das Aethylenchlorür, während man bei der Annahme

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ =CH \end{array}$$

für die Zusammensetzung des Aethylens erwarten sollte, dafs es umgekehrt sein müfste. Fragt man sich, wie es kommt, dafs das Natrium schwerer auf Aethylidenchlorür wirkt, so könnte man sagen: weil in beiden Fällen eine gesättigte Verbindung gebildet werden mufs und weil diese aus dem Aethylenchlorür auf eine *einfachere* Weise gebildet werden kann, wie aus dem Aethylidenchlorür. In dem Ersteren

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$$

brauchen nur die beiden Chloratome weggenommen zu werden, um eine Verbindung der frei gewordenen Kohlenstoffaffinitäten zu ermöglichen. In dem zweiten Falle

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHCl_2 \end{array}$$

müssen nicht nur die beiden Chloratome entfernt werden, sondern es mufs auch noch ein Atom H von dem einen Kohlenstoff zu dem anderen übertreten, es mufs also in dem letzteren Falle unstreitig mehr Arbeit geleistet werden, als

*) Ann. chim. phys. LXVI, 360 (1839): „Quand on chauffe du potassium dans de la liqueur des Hollandais, il se dégage un mélange de gaz hydrogène et de gaz chlorure d'aldéhydène, et le potassium se change en chlorure."

in dem ersten. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dafs das Aethylen eine gesättigte Verbindung ist; denn wollte man sagen, es könne umgekehrt aus dem

$$\begin{array}{l} CH_2 - Cl \\ | \\ CH_2 - Cl \end{array}$$

durch einen analogen Procefs

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ = CH \end{array}$$

gebildet werden, so müfste beim Aethylenchlorür eine gröfsere Arbeit geleistet werden, dem das Experiment widerspricht.

Ferner hat Erlenmeyer Versuche angestellt, die dazu dienen sollten, zu ermitteln, ob das Aethylen nicht die Zusammensetzung

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ = CH \end{array}$$

besitze.

Er dachte sich nämlich, dafs, wenn das Aethylen nach der oben angegebenen Formel zusammengesetzt sei, es sich wie Ammoniak verhalten müfste. Es müfste, wie dieses, sich mit Methyl und Jod verbinden. Er hat Methyljodür unter allen nur denkbaren und herstellbaren Bedingungen mit Aethylen zusammengebracht, aber in keinem Falle eine derartige Verbindung bewirken können.

Aus allem Erwähnten schliefst Erlenmeyer, dafs die Radicale Aethylen und Aethyliden in ihren Verbindungen verschieden sind; dafs das Radical Aethylen in seinen Verbindungen die Constitution

$$\begin{array}{l} - CH_2 \\ | \\ - CH_2 \end{array}$$

besitzt, dagegen das Radical Aethyliden der Constitution

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ = CH \end{array}$$

entspricht; dafs ein Kohlenwasserstoff von der Constitution

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ = CH \end{matrix}$$

nicht im freien Zustande existenzfähig sei, und dafs das freie Aethylen eine gesättigte Verbindung ist von der Constitution

$$\begin{matrix} C-H \\ \| \quad -H \\ \| \\ C-H \end{matrix}$$

Butlerow und Ossokin *) kamen bei Gelegenheit ihrer Untersuchungen über die Constitution des Aethylens zum Schlufs, dafs dem Aethylen die Formel

$$\begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$$

zukomme, wenngleich die von ihnen ausgeführten Versuche die Constitution

$$\begin{cases} CH_2 \\ CH \end{cases}$$

als möglich erscheinen lassen. Nach verschiedenen Erwägungen nehmen sie jedoch an, dafs, während das

$$\begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$$

ursprünglich vorhanden sei, es während den von ihnen beschriebenen Verwandlungen in

$$\begin{cases} CH_2 \\ CH \end{cases}$$

übergehe.

Die Annahme, dafs die Aethylengruppirung eine Umsetzung zu der Aethylidengruppirung erleide, erscheint ihnen um so wahrscheinlicher, als die Versuche von Carius die leichte Umwandlung dieser Gruppirungen in einander schon dargethan haben.

Aus dieser Arbeit war jedoch noch nicht zu ersehen, ob Butlerow und Ossokin das Aethylen im freien Zustande als gesättigte oder ungesättigte Verbindung betrachten; die von ihnen angegebene Formel

*) Butlerow und Ossokin, diese Annalen CXLV, 267 (1868).

$$\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right.$$

kann einmal als

$$\begin{matrix}CH_2\\\|\\CH_2\end{matrix}$$

oder auch als

$$\begin{matrix}-CH_2\\|\\-CH_2\end{matrix}$$

betrachtet werden.

In neuester Zeit hat Butlerow *), wie es in dem Berichte über die Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft vom $^7/_{19}$. Mai 1870 heifst, eine Abhandlung über die ungesättigten Kohlenwasserstoffe eingereicht. In diesem Berichte lesen wir : „Die Ansicht der meisten Chemiker theilend, dafs eigentlich freie Affinitäten des Kohlenstoffs nicht existiren, sondern dafs in den ungesättigten Kohlenstoffverbindungen eine Bindung je zweier oder je dreier Affinitäten stattfindet, hat Butlerow unternommen, diese Ansichten durch Facta zu begründen."

Wir können demnach annehmen, dafs auch Butlerow gegenwärtig das Aethylen als gesättigte Verbindung

$$\begin{matrix}CH_2\\\|\\CH_2\end{matrix}$$

betrachtet.

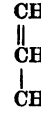
Was nun das Propylen anbetrifft, so hat Erlenmeyer **) die einfachste Bildungsweise desselben bei Einwirkung von weingeistigem Kali auf Pseudopropyljodür aufgefunden. Sowohl diese Bildungsweise als auch die weiter von ihm beobachtete bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Allyljodür führten ihn zu der Annahme, dafs das so gebildete

---

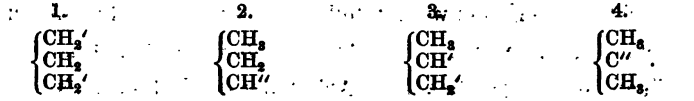
*) Butlerow, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin, 1870, XI. Heft, 622.

**) Erlenmeyer, Zeitschrift für Chemie 1864, 647; diese Annalen CXXXIX, 226 (1866).

Propylen nichts anderes sei als methylirtes Aethylen; er drückte dessen Constitution durch folgende Formel aus:



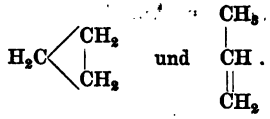
Dafs auch diese Annahme sich nicht allgemeiner Zustimmung zu erfreuen hatte, beweist eine Abhandlung von Butlerow*), welche zwei Jahre später erschien. Es heifst in derselben: „Für die Formel von Propylen C_3H_6 sind vier Fälle chemischer Structur denkbar:



Das sind vier Formeln für Propylen, welche je zwei offene Affinitäten besitzen. Die erste und dritte Form mufs von vorne herein als höchst unwahrscheinlich verworfen werden, da wir bis jetzt noch niemals eine Verbindung beobachtet haben, in welcher Kohlenstoffatome mit einer unpaaren Anzahl offener Affinitäten vorkämen. Die zweite Formel ist nach Butlerow's eigener Ansicht zu verwerfen, weil sie voraussetzt, dafs das Propylen bei Zufuhr der Wasserbestandtheile normalen Propylalkohol lieferte, was nicht der Fall ist.

Eben so ist nach den von Butlerow angestellten Betrachtungen die Formel 4 für das Propylen nicht wahrscheinlich.

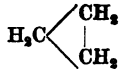
Aus der ersten und dritten Form lassen sich aber gesättigte Verbindungen construiren:



*) Butlerow, diese Annalen CXLV, 271 (1868).

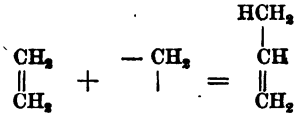
Die letzte Formel ist die, welche der Erlenmeyer-schen Annahme entspricht. Wenn dieselbe richtig ist, was auch Butlerow in neuester Zeit anzunehmen scheint, so ist damit zugleich festgestellt, dafs die Constitution des Propylens aus Amylalkohol durch dieselbe Formel ausgedrückt werden mufs, da Butlerow *) die Identität desselben mit dem Propylen aus Allyljodür nachgewiesen hat.

Wie es sich mit dem Propylen verhält, das Olewinsky aus Methylalkohol und vielleicht Butlerow aus dem Methylenjodür erhalten hat, ist heute noch nicht zu entscheiden möglich. Am Nächsten liegend ist hier die Annahme, dafs sich drei Methylenmolecule zu der Verbindung :

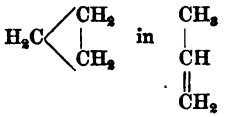


mit einander vereinigt haben.

Es ist übrigens auch möglich, dafs sich zuerst Aethylen gebildet hat, und dafs sich mit diesem ein Molecul Methylen in folgender Weise vereinigt :



oder dafs sich die Anfangs gebildete Verbindung



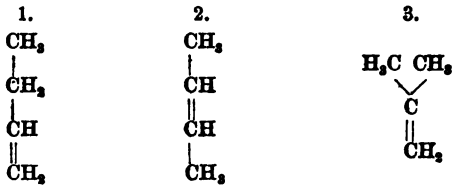
umsetzt.

Ergiebt sich, dafs das Propylen aus Methyl- oder Methylenverbindungen mit den oben erwähnten identisch ist, so hat man keinen Grund mehr, die geschlossene Kette von

*) Butlerow, diese Annalen CXLV, 271 (1868).

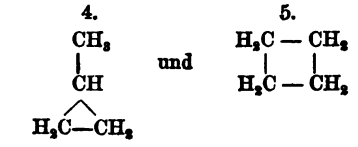
3 CH_2 festzuhalten; dann ist es wahrscheinlich, dafs überhaupt nur eine einzige Form von Propylen existirt.

Für das nächst höhere Olen C_4H_8, das Butylen, nahm Butlerow *) früher neun verschiedene mögliche Formen an, welche alle je zwei offene Affinitäten besitzen sollten. In neuester Zeit **) ist Butlerow zu der Ueberzeugung gekommen, dafs nur drei Formen möglich sind. Er nennt sie zwar ungesättigte Kohlenwasserstoffe, aber den Formeln nach, die er dafür giebt, sind es gesättigte Verbindungen :



Die erste Form wäre äthylirtes Aethylen, die zweite methylirtes Propylen oder Diäthyliden, die dritte dimethylirtes Aethylen.

Wenn man es für möglich hält, dafs auch eine geringere Anzahl als 6 Atome ***) Kohlenstoff geschlossene Ketten zu bilden im Stande sind, dann giebt es noch zwei gesättigte Formen für das Olen C_4H_8 :



von denen die letztere Form als Diäthylen aufzufassen wäre.

---

*) Butlerow, diese Annalen CXLIV, 19 (1867).

**) Butlerow, Bull. de l'Acad. imp. des sciences de St. Pétersbourg 1870, Tome XV, 3. série.

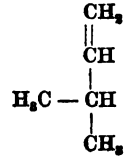
***) Butlerow ist der Ansicht, dafs geschlossene Ketten erst bei einer Anzahl von 6 Atomen Kohlenstoff vorkommen können.

Nach den Untersuchungen von Butlerow *) ist es unzweifelhaft, dafs die Butylene aus Gährungsbutylalkohol, aus Trimethylcarbinol und aus valeriansauren Salzen (durch Electrolyse) unter einander identisch sind und der dritten Form entsprechen.

Das Butylen aus Erythrit von de Luynes **) (Siedepunkt 3° C., des Bromürs 158° C.) und das von Lieben ***) aus dem Butylalkohol aus Chloräther dargestellte, scheinen auch identisch zu sein und der Formel 2 zu entsprechen.

Zuletzt ist von Wurtz †) ein Butylen (Aethylvinylbromür, Siedepunkt 166° C.) durch Vereinigung von Vinyl mit Aethyl dargestellt worden, welches wohl als das normale der Form 1 entspricht.

Was das Olen C_5H_{10} (Amylen) anbetrifft, so mufs man nach den Untersuchungen von Erlenmeyer ††) die Formel



als den Ausdruck der relativen Constitution des aus inactivem Gährungsamylalkohol gewonnenen Kohlenwasserstoffes annehmen, d. h. es ist Aethylen

---

*) Butlerow, diese Annalen CXLIV, 18 (1867); Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin, 1870, II. Heft, 95.

**) de Luynes, Ann. chim. phys. [4] II, 385 (1864).

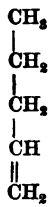
***) Lieben, diese Annalen CL, 87 (1869); Zeitschrift für Chemie 1869, 426.

†) Wurtz, Compt. rend. LXVIII, 84.

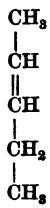
††) Erlenmeyer, diese Annalen Suppl.-Bd. V, 337 (1867); Zeitschrift für Chemie 1867, 118.

in welchem ein Atom Wasserstoff durch Pseudopropyl ersetzt ist.

Wie es sich mit der Constitution der Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung C_5H_{10} verhält, die auf anderem Wege erhalten sind, ob sie mit dem Amylen aus dem Gährungsamylalkohol identisch sind und ihnen somit die von Erlenmeyer aufgestellte Constitutionsformel zukommt, oder ob sie von diesem Amylen verschieden sind, ist noch nicht nachgewiesen worden. Immerhin ist es wahrscheinlich, dafs das von Wurtz *) durch Vereinigung von Aethyl mit Allyl dargestellte Olen Normalamylen



ist, und dafs das von Beilstein und Rieth **) durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Chloroform dargestellte Olen möglicherweise folgende relative Constitution besitzt :



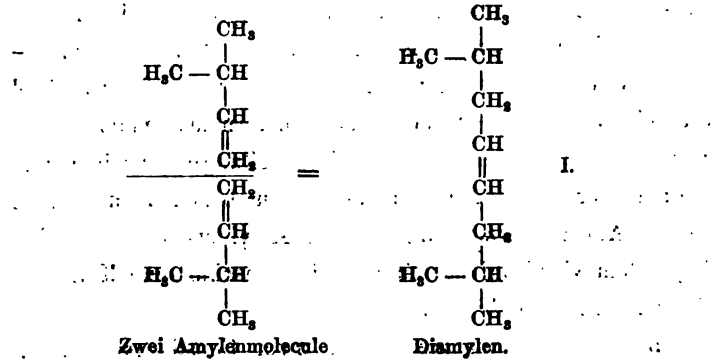
Wenden wie uns nun zur Betrachtung der Polyolene, so sind zwar Polymerisirungen von Aethylen, Propylen, Butylen beobachtet worden, aber die Producte sind bis jetzt nicht untersucht. Ich gehe daher gleich zu dem Polyolen

*) Wurtz, Zeitschrift für Chemie 1862, 164.

**) Beilstein und Rieth, diese Annalen CXXIV, 282 (1862); Zeitschrift für Chemie 1862, 513.

über, welches durch Vereinigung von zwei Moleculen Amylen entsteht und das ich einer näheren Untersuchung unterworfen habe.

Die Leichtigkeit, mit der das polymerisirte Amylen, das sogenannte *Diamylen* (Balard's *Paramylen*), nach Bauer *), ebenso wie das Amylen nach Cahours **) und Anderen zwei Atome Brom aufnimmt, würde dafür sprechen, dafs das polymerisirte Amylen, wie das Amylen selbst, zwei doppelt gebundene Kohlenstoffatome enthält, und man könnte annehmen, dafs die Bildung des Diamylens in der Art vor sich geht, dafs in jedem Amylenmolecül ein Wasserstoffatom seinen Platz ändert, wie es folgende Formeln deutlich machen:

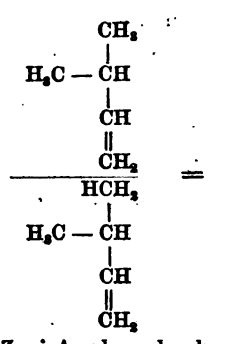


Zwei Amylenmolecule. Diamylen. I.

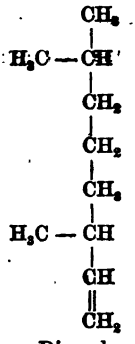
Man könnte sich das Diamylen auch in der Art entstanden denken, dafs sich ein Wasserstoffatom aus CH_3 des einen Amylenmolecüls mit CH des anderen vereinigt, dadurch die doppelte Bindung aufgehoben wird und die beiden Amylenmolecule auf diese Weise sich durch einfache Bindung aneinanderlagern, wie dieses die folgende Formel zeigt:

*) Bauer, Sitzungsber. d. K. Acad. d. Wissenschaften zu Wien, XLIII, 87 (1861).

**) Cahours, Compt. rend. XXXI, 291 (1850).



Zwei Amylenmolecule



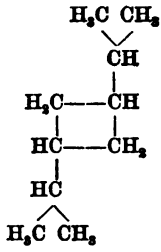
Diamylen.

II.

Betrachtet man aber die merkwürdig einfache und leichte Bildung des Diamylens, welche, wie **Erlenmeyer** *) gezeigt hat, beim Schütteln von Amylen mit Schwefelsäure unter starker Abkühlung schon vor sich geht, so kann man nicht wohl annehmen, dafs vor dem Eintreten der Verbindung in den beiden Amylenmoleculen noch Platzwechsel von Wasserstoffatomen stattfindet, sondern man mufs es für wahrscheinlich halten, dafs die Vorbereitungen nur in einem Oeffnen der doppelten Bindungsstellen bestehen und eine directe Aneinanderlagerung zweier Amylenradicale stattfindet, indem vier Kohlenstoffatome eine geschlossene Kette mit einfacher Bindung bilden.

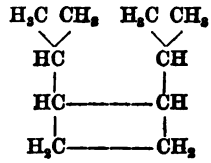
Bei dieser Annahme wären zwei Constitutionsformeln für das Diamylen denkbar:

III.



Diamylen

oder IV.



Diamylen.

*) Verhandl. d. naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg, III, 197 (1865).

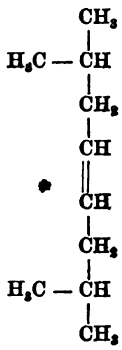
Für diese Vermuthung sprechen noch ganz besonders die Ergebnisse des von mir unternommenen Studiums der Oxydationsproducte des Diamylens.

Bei der Oxydation mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure unter den weiter unten anzugebenden Vorsichtsmafsregeln erhält man neben Kohlensäure und Essigsäure ein Gemenge von einem indifferenten und einem sauren Körper. Nach Bindung des letzteren durch Basen bleibt ein indifferentes Oel, das die Zusammensetzung $C_{10}H_{20}O$ hat.

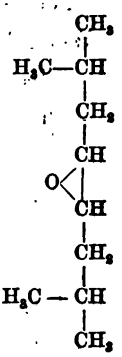
Die ölige Säure, welche sehr schwach saure Eigenschaften zeigt, besitzt die Zusammensetzung $C_7H_{14}O_2$.

Die Bildungsweise des Körpers $C_{10}H_{20}O$ bei Zugrundelegung der Formel I für das Diamylen wäre die folgende :

I.



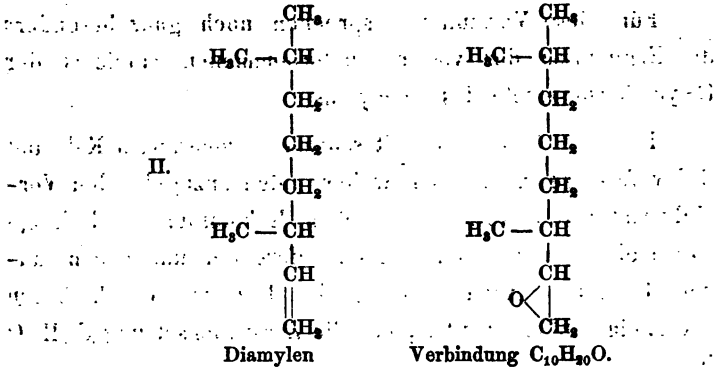
Diamylen



Verbindung $C_{10}H_{20}O$.

Bei Zugrundelegung der Formel II für das Diamylen hätten wir für die Verbindung $C_{10}H_{20}O$ folgende Formel :

II.

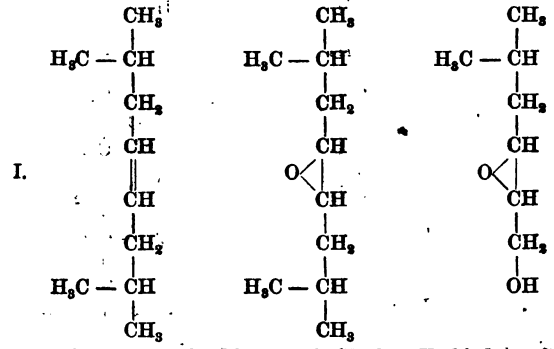


Diamylen Verbindung $C_{10}H_{20}O$.

Die Bildungsweise einer mit *sauren Eigenschaften* begabten Verbindung von der Zusammensetzung $C_7H_{14}O_2$ *neben Essigsäure* und Kohlensäure läfst sich mit den Formeln I und II für das Diamylen schwer demonstriren.

Nach der Formel I würde sich die Verbindung $C_7H_{14}O_2$ in folgender Weise bilden müssen:

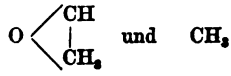
I.



Diamylen Verbindung $C_{10}H_{20}O$ Verbindung $C_7H_{14}O_2$.

Dieses wäre aber ein Alkohol, der wohl keine sauren Eigenschaften zeigen würde.

Nach der Formel II müfste die Verbindung $C_7H_{14}O_2$ in der Weise entstehen, dafs die Gruppen



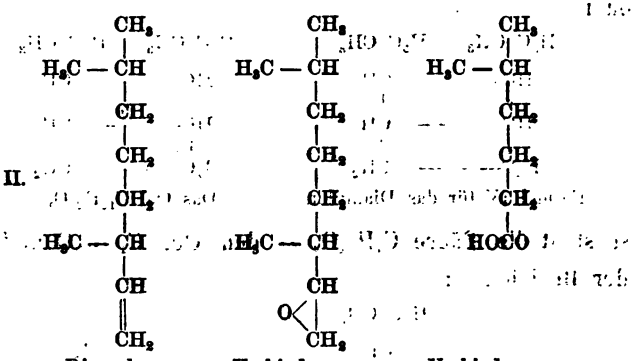
und CH_3

hinwegoxydirt würden und das CH in Carboxyl COOH überginge.

In diesem Falle müfste die Verbindung $C_7H_{14}O_2$ eine kräftigere Säure sein und neben ihr könnte nicht gleichzeitig Essigsäure *) gebildet werden.

Nachstehende Formeln machen das oben Erwähnte deutlich :

II.



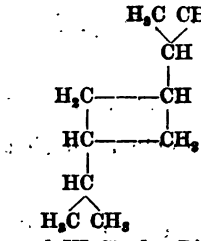
Diamylen | Verbindung $C_{10}H_{20}O$ | Verbindung $C_7H_{14}O_2$.

Es lassen sich die entstandenen Verbindungen $C_{10}H_{20}O$ und $C_7H_{14}O_2$ am Besten und Ungezwungensten durch die Formel III und IV für das Diamylen, die schon aus den oben angegebenen Gründen als die wahrscheinlichsten anzunehmen sind, erklären.

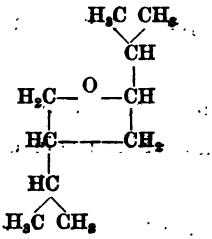
Wenn man sich denkt, dafs das Oel $C_{10}H_{20}O$ entstanden ist, wie es folgende Formeln deutlich machen :

---

*) Berthelot hat zwar in neuerer Zeit (diese Annalen Suppl.-Bd. VIII, 44) angegeben, dafs Acetylen und Aethylen durch eine Lösung von *reiner Chromsäure*, in Essigsäure verwandelt werden; er sagt aber auch bei dieser Gelegenheit, dafs die Wirkung eines Gemisches von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure eine ganz andere ist.

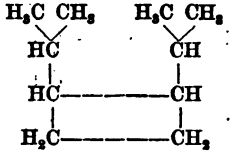


Formel III für das Diamylen

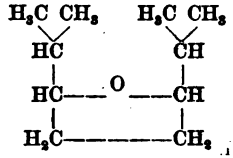


Das Oel $C_{10}H_{20}O$

oder

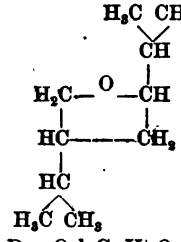


Formel IV für das Diamylen

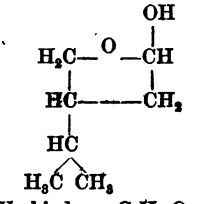


Das Oel $C_{10}H_{20}O$,

so steht die Säure $C_7H_{14}O_2$ zu dem Oel $C_{10}H_{20}O$ in folgender Beziehung :



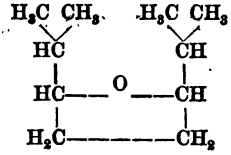
Das Oel $C_{10}H_{20}O$



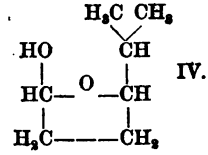
III.

Verbindung $C_7H_{14}O_2$

oder



Oel $C_{10}H_{20}O$



IV.

Verbindung $C_7H_{14}O_2$.

Der schwach saure Character dieser eigenthümlichen, mit der Oenanthsäure isomeren Säure, für die wir den Namen Amethensäure vorschlagen, läfst sich leicht verstehen, wenn

man berücksichtigt, dafs sie ein Carboxyl enthält, in welchem eine Sauerstoffaffinität durch ein Atom Wasserstoff ersetzt ist.

Die weniger wesentliche Frage, ob das Diamylen der Formel III oder IV entspricht, liefs sich im Augenblick nicht entscheiden.

Darstellung des Diamylens.

Das Diamylen wurde nach Erlenmeyer's *) Verfahren dargestellt. Das hierzu angewandte Amylen siedete zwischen 35 und 37° C. (720,5^{mm} Barometerstand bei 16,8° R.).

Zur Ueberführung des Amylens in Diamylen wendet man am Zweckmäfsigsten, wie Erlenmeyer gezeigt hat, ein Gemenge von 2 Vol. Schwefelsäure (spec. Gew. 1,84) und 1 Vol. Wasser an und zwar von dieser Mischung auf 1 Vol. Amylen 2 Vol. Man bringt je 50 Grm. Amylen (je kleinere Mengen man zur Operation anwendet, um so reichlicher ist die Ausbeute an Diamylen, um so weniger bleibt unverändertes Amylen übrig) mit der erforderlichen Schwefelsäuremischung zusammen und schüttelt dieselbe in Glascylindern, die mit gut schliefsenden Glasstöpseln versehen sein müssen, unter steter Abkühlung in Eiswasser, wobei man von Zeit zu Zeit die Glasstöpsel lüftet, um die bei der ersten heftigen Reaction sich bildenden Dämpfe des Amylens entweichen zu lassen. Sehr zweckmäfsig ist es, wenn man die Schwefelsäure sowohl als auch das Amylen, bevor man sie zusammenbringt, gut abkühlt; die Reaction geht dann um so weniger heftig vor sich.

---

*) Erlenmeyer, Verhandlungen des naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg, III, 197, 1865.

Die über der Schwefelsäure befindliche Oelschicht wurde, nachdem sie mit Wasser gut ausgewaschen und über Chlorcalcium getrocknet war, der fractionirten Destillation unterworfen.

Das Product, welches zwischen 150 und 170° überging, wurde besonders aufgefangen und wiederum fractionirt destillirt. Die Hauptmenge ging hierbei zwischen 152 und 160° über. Dieses Product wurde einer nochmaligen Fractionirung unterworfen, wobei das Meiste bei 150 bis 155,5° und 155,5 bis 157° überging.

Diese beiden Fractionen wurden mit allen Vorsichtsmafsregeln einer dritten Destillation unterworfen, um zugleich den Siedepunkt des Diamylens bei dem Münchener Barometerstande (721^{mm}, 16,2° R.) zu bestimmen. Das Meiste ging hierbei zwischen 150 und 153° über.

Das bei 150 bis 153° aufgefangene Product wurde der Elementaranalyse unterworfen. Eine ganze Reihe von Elementaranalysen ergab nicht übereinstimmende Resultate, trotzdem, dafs sie mit der gröfsten Vorsicht ausgeführt wurden. Man erhielt immer zu wenig Kohlenstoff, zugleich war das Wasser im Chlorcalciumrohr stark sauer. Erst bei Anwendung einer Verbrennungsröhre, die die ganze Länge des Ofens einnahm, erhielt man günstige Resultate:

Analyse. Substanz angewandt 0,2460 Grm.; diese ergaben 0,7704 CO_2 und 0,3170 H_2O, was 85,41 pC. C und 14,31 pC. H entspricht. Zahlenwerthe, die mit den theoretischen nahezu übereinstimmen.

$C_{10}H_{20}$ verlangt:	
C	85,71 pC.
H	14,28 pC.

Das dargestellte Diamylen wirkte auf das polarisirte Licht nicht ein. Sein specifisches Gewicht ist bei 0° = 0,8416, bei 20° 0,8248.

Oxydation des Diamylens.

Auf 64 Grm. Diamylen wurden 850 Grm. Schwefelsäure (spec. Gew. 1,84), 438 Grm. saures chromsaures Kali und 654 Grm. Wasser angewendet.

Man führte die Oxydation in folgender Weise aus. Die Schwefelsäure wurde mit dem erforderlichen Wasser gemischt, das Gemisch vollkommen abgekühlt und hierauf erst zu dem Diamylen in den Oxydationskolben gebracht. Das saure chromsaure Kali wurde in gröfseren Krystallen zugesetzt. Der Oxydationskolben wurde mit einem umgekehrten Liebig'schen Kühler in der Art verbunden, dafs sich zwischen dem letzteren und dem in den Kolben mündenden Vorstofs ein Stück Caoutchoucschlauch befand, welche Verbindung das Bewegen des Oxydationskolbens ermöglichte. Den Kolben brachte man hierauf in ein Gefäfs mit kaltem Wasser und schüttelte ihn von Zeit zu Zeit. Die Reaction ging sehr langsam vor sich. Drei bis vier Tage liefs man den Kolben im kalten Wasser stehen, bis sich die Flüssigkeit in demselben braun gefärbt hatte. Hierauf erhitzte man drei bis vier Tage in einem Wasserbade, bis die Chromsäurelösung ganz reducirt war.

Da man zwei Oxydationskolben immer zu gleicher Zeit im Gange hatte, so war es möglich, in einer Woche 140 Grm. Diamylen zu oxydiren.

Es bildete sich eine ziemlich bedeutende dunkelbraungrün gefärbte Oelschicht, die auf der Oberfläche der grünen wässerigen Flüssigkeit schwamm. Sie wurde auf nachstehende Art von der wässerigen Flüssigkeit getrennt.

Man füllte den Oxydationskolben bis in den Hals hinein mit destillirtem Wasser, so dafs die ölige Masse sich in dem Halse des Kolbens ansammelte. Mittelst einer einfachen Vorrichtung, wie man sie bei Spritzflaschen anwendet, wurde

das Oel aus dem Kolben herausgespritzt, natürlich auch etwas von der grünen Flüssigkeit.

Diese ölig-harzige Masse brachte man aus sämmtlichen Kolben zusammen und trennte sie mittelst eines Scheidetrichters von der grünen wässerigen Flüssigkeit.

Die ganze Menge des so gewonnenen Oxydationsproductes, welches die verschiedenen bei der Oxydation entstehenden Körper — mit Ausnahme der Essigsäure, welche in der wässerigen Flüssigkeit zurückgeblieben war und der entwichenen Kohlensäure — enthielt, wurde in Alkohol (90%) gelöst. Man erhielt hierbei eine dunkelgrün gefärbte durchsichtige Flüssigkeit.

Um die gebildeten Säuren von dem indifferenten Oele zu trennen, wurde Natronhydrat zugesetzt, und zwar bis zur alkalischen Reaction, hierauf mit umgekehrtem Kühler drei Tage lang gekocht, unter stets erneuertem Zusatz von Natronhydrat, bis die Reaction constant alkalisch blieb.

Die an Natron gebundenen, in alkoholischer Lösung befindlichen Säuren wurden von dem entstandenen Niederschlag, welcher hauptsächlich aus Chromoxyd bestand, abfiltrirt. Durch Destillation entfernte man den gröfsten Theil des Alkohols. Mit dem Alkohol ging zu gleicher Zeit das in demselben aufgelöste indifferente Oel über, das sich neben den an Natron gebundenen Säuren in der Lösung befand. Es scheidet sich nämlich in dem alkoholischen Destillat, auf Zusatz von sehr viel Wasser, eine beträchtliche Menge dieses indifferenten Oels ab.

Wie bemerkt, hatte man den Alkohol nicht ganz abdestillirt; somit enthielt die in dem Kolben zurückgebliebene Flüssigkeit noch Alkohol. Man fügte viel Wasser hinzu, es schied sich hierbei eine ziemlich beträchtliche Menge eines violet gefärbten Oels ab. Diese violette Oelschicht (a) wurde

mittelst eines Scheidetrichters von der unteren wässerigen Schicht (b) getrennt.

Die gelb gefärbte wässerige Schicht (b) wurde mit viel Wasser versetzt und der Destillation unterworfen. Man bezweckte auf diese Weise, das indifferente Oel vollständig wegzuschaffen. Man erhielt in dem wässerigen Destillat wirklich von diesem Oel eine nicht geringe Menge, die auf der Oberfläche des Wassers schwamm.

Die in der Retorte schliefslich zurückgebliebene Flüssigkeit, welche die Säuren an Natron gebunden enthielt, wurde auf dem Wasserbade zur völligen Trockne eingedampft, hierauf die trockene Masse fein zerrieben und mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) zersetzt. Man erhielt hierbei ein sauer reagirendes Oel (c).

Die violet gefärbte Oelschicht (a) destillirte man mit Wasserdämpfen; es ging dabei sehr langsam gelbes indifferentes Oel über. Man setzte diese Destillation mehrere Tage fort; dabei ballte sich in dem Destillationskolben die violette Oelschicht zu einem harzigen Klumpen zusammen, worauf die Wasserdämpfe auf diese Masse nicht mehr einwirken konnten.

Um das Oel (c) ganz rein zu erhalten, wurde dasselbe mit Wasserdämpfen überdestillirt. Hierbei fing man das ganz farblos übergehende Oel in zwei Fractionen auf. Nachdem diese beiden Fractionen über Chlorcalcium getrocknet waren, wurde ein Theil der beiden Producte über freiem Feuer der Fractionirung unterworfen.

Fraction I ergab dabei folgende Producte :

I. a) 180 bis 200°
b) 200 bis 220
c) 220 bis 230.

Fraction II ergab :

II. a) 193 bis 200°
b) 200 bis 220
c) 220 bis 230.

Beim Fractioniren gingen die einzelnen Producte nicht ganz unzersetzt über.

Es wurde von Fraction I das Product a einer Elementaranalyse unterworfen, die folgende Zahlenwerthe ergab :

0,3075 Grm. Substanz lieferten 0,7120 CO_2 und 0,2929 H_2O, was 63,14 pC. C und 10,58 pC. H entspricht.

Eine Analyse von der Fraction II b ergab folgende Werthe :

0,2732 Grm. Substanz gaben 0,6521 CO_2 und 0,2789 H_2O, was 65,09 pC. C und 11,34 pC. H entspricht.

Dafs die beiden Analysen nicht ganz übereinstimmende Resultate lieferten, rührte, wie es sich später zeigte, nur davon her, dafs das Oel nicht ohne Zersetzung über freiem Feuer sich destilliren läfst. Da man aber nicht ganz sicher war, dafs man es nur mit einer Säure zu thun habe, so wurden von den Fractionen I und II (die mit Wasserdämpfen destillirt, somit unzersetzt waren) Ammoniaksalze dargestellt.

Die beiden Ammoniaksalze wurden mit salpetersaurem Silber zersetzt. Die erhaltenen Silbersalze lieferten folgende Zahlenwerthe :

Silbersalz der Fraction I : 0,3943 Grm. Silbersalz lieferten 0,1461 Ag = 45,05 pC. Ag.

Silbersalz der Fraction II : 0,3480 Grm. Silbersalz lieferten 0,1572 Ag = 45,17 pC. Ag.

Es ergab zudem eine Elementaranalyse eines Silbersalzes, das aus dem mit Wasserdämpfen überdestillirten gereinigten Oel (e) dargestellt war, folgende Werthe :

0,2137 Grm. Silbersalz lieferten 0,2759 CO_2 und 0,1103 H_2O, was 35,21 pC. C und 5,73 pC. H entspricht.

Die Formel $C_7H_{13}AgO_2$ fordert theoretisch :

Kohlenstoff	35,44 pC.
Wasserstoff	5,48 „
Silber	45,56 „
Sauerstoff	13,50 „

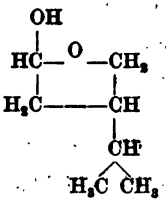
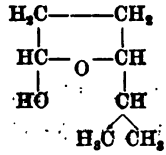
Diese Elementaranalyse des Gesammtproductes (destillirt mit Wasserdämpfen), sowie die Silberbestimmungen der aus beiden Fractionen gewonnenen Silbersalze zeigen uns deutlich, dafs das Oel (*e*), nachdem es mit Wasserdämpfen destillirt und so vom Chrom und sonstigen Verunreinigungen befreit war, *nur ein Product* darstellt.

Diese Säure $C_7H_{14}O_2$, für die wir den Namen Amethensäure vorgeschlagen haben, besitzt, wie dieses schon in der Einleitung bemerkt wurde, nur einen sehr schwach sauren Character. Ist sie an eine Base gebunden, so wird sie durch CO_2 wieder, wenigstens zum Theil ausgeschieden. Leitet man sehr lange in eine solche Salzlösung CO_2 ein, so kann man die Säure schliefslich ganz frei machen.

Die Amethensäure ist leichter als Wasser. Bei $+20^0$ wird sie dickflüssig, erstarrt aber nicht. Auf das polarisirte Licht wirkt sie nicht ein. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Was die einzelnen Salze dieser Säure anbetrifft, so sind sie sämmtlich sehr wenig characteristisch, und haben hauptsächlich nur insofern Interesse, als sie sämmtlich in ihrem Verhalten den Beweis für den schwach sauren Character dieser Säure liefern.

Das Kalium-, Ammonium-, Calcium- und Magnesiumsalz sind krystallinisch, in Wasser löslich. Natrium-, Baryum-, Strontium- und Kupfersalz bilden in Wasser lösliche gummiartige Massen. Quecksilber-, Cadmium-, Zink-, Blei- und Silbersalz stellen weifse amorphe pulverige, in Wasser nicht oder nur sehr wenig lösliche Niederschläge dar.

Es ist oben die Ansicht ausgesprochen worden, dafs der Amethensäure eine der beiden Constitutionsformeln:

I.  oder II. 

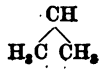
zukommen müsse.

Um diese Frage zu entscheiden, wurde die Amethensäure mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt.

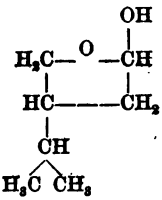
Man ging von der Voraussetzung aus, dafs entweder nach Wegoxydirung von

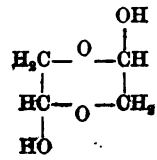
zu Kohlensäure und Essigsäure, ein Atom Sauerstoff und ein OH, oder nur ein OH in die Verbindung eintreten würde, wie folgende Formeln es verdeutlichen.

I. Es tritt ein O und ein OH nach Wegoxydirung von der Gruppe



in die Verbindung ein :

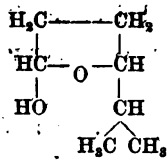
I. 
Amethensäure,



in diesem Falle müfste die Amethensäure der Formel I entsprechen.

II. Es tritt nur ein OH nach Wegoxydirung von

in die Verbindung ein :

II. 

Amethensäure.

Zu diesem Zwecke wurde zuerst eine quantitative Bestimmung der bei der Oxydation auftretenden Kohlensäure ausgeführt und zwar in folgender Weise :

In einem Becherkölbchen befand sich ein Gemisch von Schwefelsäure, saurem chromsaurem Kali (in gröfseren Krystallen), Wasser und Amethensäure. Das Kölbchen war mit einem umgekehrten Liebig'schen Kühler verbunden, an dessen aufsteigendem Ende eine Woulfe'sche Flasche angebracht war, die eine Mischung von Chlorbaryum und Ammoniak enthielt. Zwischen der Woulfe'schen Flasche und dem Kühler war noch ein Kölbchen eingeschaltet, für den Fall, dafs die Chlorbaryummischung zurücksteigen würde.

Zur Oxydation wurden 1,2355 Grm. Amethensäure angewandt. Es erfordern dieselben, wenn die Gruppe

zu Kohlensäure und Essigsäure oxydirt werden und zugleich 1 O und 1 OH zum Rest hinzutreten soll, 1,14 Grm. Sauerstoff; mithin waren 7,07 Grm. saures chromsaures Kali, 9,42 Grm. Schwefelsäure (spec. Gewicht 1,84) und 7,5 Grm. H_2O erforderlich.

Die Oxydation war allem Anschein nach binnen vier Tagen beendigt; es entwickelte sich wenigstens nach diesem Zeitraume keine Kohlensäure mehr. Man erhielt :

2,2120 Grm. $BaCO_3$, was 0,490 Grm. CO_2 entspricht
und 0,1312 Grm. $BaSO_4$, was 0,024 Grm. CO_2 entspricht,

mithin 0,514 Grm. CO_2;

theoretisch hätte man 0,41 Grm. CO_2 erhalten müssen.

Der Ueberschufs an CO_2, der bei dieser Oxydation erhalten wurde, stammt wahrscheinlich von einer weiteren Zersetzung der Amethensäure her.

Die im Kölbchen befindliche grüne, zum Theil harzige Masse wurde mit viel Wasser versetzt. Man erhielt eine grüne Lösung und eine geringe Menge einer in Wasser unlöslichen harzigen Masse.

Die grüne Lösung wurde so lange unter Zusatz von Wasser destillirt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirte. Hierauf neutralisirte man dasselbe mit kohlensaurem Natron und dampfte es bis zur Trockne ab. Das erhaltene Salz wurde in sehr wenig Wasser gelöst, mit einem Tropfen Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silber versetzt. Der entstandene Niederschlag löste sich zum Theil in heifsem Wasser; man filtrirte und liefs ihn erkalten, worauf das essigsaure Silber in schönen deutlichen Nadeln herauskrystallisirte. Man ersah also aus diesem Versuche, dafs die Amethensäure zu Essigsäure, Kohlensäure und einer harzigen Masse oxydirt wird. Diese harzige Masse wurde mit Alkohol und Schwefelsäure gekocht, bis sie sich darin löste. Aus dieser Lösung gewann man eine kleine Menge einer krystallinischen Säure. Man prüfte dieselbe auf Bernsteinsäure, erhielt dabei jedoch nicht die für diese Säure characteristische Eisenreaction.

Es konnte nämlich leicht bei der Oxydation der Amethensäure entweder eine der oben angegebenen Verbindungen entstehen, oder auch Bernsteinsäure in dem Fall, wenn die Amethensäure der Formel II entspricht, dagegen Malonsäure, falls ihr die Formel I zukommen würde.

Die Entscheidung der Frage, ob die Amethensäure der Formel I oder II entspreche, war jedoch auf dem Wege der Oxydation mittelst saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure nicht leicht mit Sicherheit zu bewerkstelligen, da die

Verarbeitung der dabei entstandenen harzigen Masse sehr schwierig war und zugleich sehr wenig Untersuchungsmaterial lieferte.

In Folge dessen wurde ein anderer Weg eingeschlagen, um obige Frage zu lösen.

Es wurden zu diesem Zwecke 9 Grm. Amethensäure mit concentrirter Salpetersäure in eine wenig aufsteigende Retorte, die mit einem Liebig'schen Kühler verbunden war, gebracht und 8 Tage gekocht. Es entwickelte sich hierbei eine reichliche Menge von Zersetzungsproducten der Salpetersäure; somit wurde die Amethensäure von der Salpetersäure angegriffen. Das übergehende Destillat wurde von Zeit zu Zeit in die Retorte zurückgegossen. Da nach achttägigem Kochen noch immer unoxydirtes Oel mit den Dämpfen der Salpetersäure überging, so wurde noch eine kleine Menge Salpetersäure hinzugebracht und weitere zwei Tage gekocht, worauf alles Oel verschwunden war.

Der gröfste Theil der Salpetersäure wurde hierauf abdestillirt, der Rest in eine Porcellanschale gebracht und mit viel Wasser abgedampft. Man erhielt als Rückstand eine krystallinische Masse und ein röthlich-gelb gefärbtes Oel. Auf Zusatz von Wasser lösten sich die Krystalle und auch ein Theil des Oels. Nachdem die Salpetersäure mit den Wasserdämpfen vollkommen vertrieben war, dampfte man die Flüssigkeit, in der, wie erwähnt, das röthlich-gelb gefärbte Oel zum Theil gelöst, zum Theil ungelöst enthalten war, ziemlich weit ein, filtrirte hierauf durch ein nasses Filter und trennte auf diese Weise die wässerige Flüssigkeit von einem Theil des röthlich-gelb gefärbten Oels. Das wässerige Filtrat wurde weiter eingedampft. Beim Erkalten desselben schieden sich Krystalle aus; zugleich wurde die Mutterlauge durch sich ausscheidendes Oel getrübt. Man liefs die Masse über Schwefelsäure stehen, bis alles Wasser verdunstet war,

und saugte dann mittelst des Bunsen'schen Waschapparats das Oel von den Krystallen vollkommen ab.

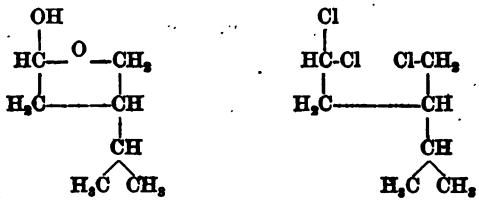
Das röthlich-gelbe Oel ist in Alkohol und Aether leicht löslich und scheint ein Nitroproduct der Amethensäure zu sein.

Nach einer Untersuchung erwiesen sich die Krystalle als oxalsaurer Kalk. Der Kalk stammte von dem Chlorcalcium, welches in geringer Quantität in der Amethensäure suspendirt war. Die Amethensäure war nämlich über Chlorcalcium mehrfach getrocknet worden.

Die Oxydation mittelst Salpetersäure war somit weiter gegangen, als man erwartet hatte, und somit lieferten auch diese Versuche keinen Aufschluſs über die Frage, ob Formel I oder II der Amethensäure zukomme.

Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Amethensäure.

Es wurden auf 5 Grm. Amethensäure 16 Grm. PCl_5 angewandt, in der Voraussetzung, daſs das OH durch ein Cl und der Sauerstoff möglicherweise durch 2 Cl ersetzt würde. In diesem Falle müſste man ein Chlorür von nachstehender Formel erhalten (bei Annahme der Formel I für die Amethensäure):



Formel I für die Amethensäure.

PCl_5 wirkt in der Kälte nur sehr langsam auf die Amethensäure ein; erwärmt man auf dem Wasserbade, so geht die Reaction etwas rascher und lebhafter vor sich, dabei entwickeln sich Salzsäuredämpfe.

Nach längerer Behandlung der Säure mit PCl_5 löste sich von letzterem ein Theil in der Säure; der gröfsere Theil des PCl_5 blieb unverändert. Schon aus diesem Umstande konnte man voraussehen, dafs wahrscheinlich nur das OH durch Cl ersetzt wird.

Die Flüssigkeit wurde von dem unveränderten PCl_5 abgegossen und zu derselben Wasser hinzugefügt, wobei sich ein farbloses Oel ausschied, das nur um sehr wenig schwerer als Wasser ist. Da man daher dasselbe nicht gut mittelst einer Bürette von dem Wasser trennen konnte, so wurde es in Aether gelöst. Die ätherische Lösung liefs man über Chlorcalcium trocknen, destillirte hierauf den Aether ab und leitete zuletzt noch durch das Oel trockene Luft, um die letzten Spuren von Aether wegzuschaffen.

Das gebildete Chlorür ist farblos, sehr wenig beständig; es zersetzt sich sehr bald unter Entwickelung von Salzsäure und Bräunung. Mit Chlorcalcium in Berührung gebracht geht die Zersetzung noch rascher vor sich.

Eine Chlorbestimmung des in beginnender Zersetzung sich befindlichen Productes lieferte folgende Werthe :

0,2194 Grm. Substanz ergaben 0,0287 Grm. Cl, wogegen die Formel $C_7H_{13}ClO$ 0,0524 Grm. Cl verlangt.

Das indifferente Oel.

Es ist oben angegeben worden, wie man eine gröfsere Quantität dieses indifferenten Oels erhalten hatte.

Nachdem man dasselbe von der wässerigen Flüssigkeit mittelst eines Scheidetrichters getrennt hatte, wurde es über Chlorcalcium getrocknet. Eine Portion des getrockneten Oels unterwarf man hierauf der fractionirten Destillation.

Man erhielt folgende Fractionen :

1) 160 bis 180°
2) 180 „ 200
3) 200 „ 210.

Ueber 210° fing das Oel an sich zu bräunen; somit trat Zersetzung ein.

Es wurden die drei Fractionen 160 bis 180°, 180 bis 200° und 200 bis 210° einer nochmaligen Fractionirung unterworfen; hierbei fing man folgende Producte auf:

1) 140 bis 170°
2) 170 „ 180
3) 180 „ 190
4) 190 „ 200
5) 200 „ 210.

Die Fraction 170 bis 180° ergab bei der Elementaranalyse folgende Werthe:

0,1726 Grm. Substanz lieferten 0,4758 CO_2 und 0,1975 H_2O, was 75,18 pC. C und 12,71 pC. H entspricht.

Die Fraction 180 bis 190° ergab bei der Elementaranalyse folgende Werthe:

0,1186 Grm. Substanz gaben 0,3315 CO_2 und 0,1373 H_2O, was 76,23 pC. C und 12,86 pC. H entspricht.

Die Hauptmenge war bei 180 bis 190°, etwas weniger bei 170 bis 180° übergegangen.

Die für die Fraction 180 bis 190° bei der Elementaranalyse erhaltenen Zahlen stimmen mit denen für die Formel $C_{10}H_{20}O$ ganz gut überein:

	gefunden	berechnet für $C_{10}H_{20}O$
Kohlenstoff	76,23	76,92
Wasserstoff	12,86	12,82
Sauerstoff	—	10,25.

Es war somit zu vermuthen, dafs dieser Körper mit dem Diamylenoxyd ($C_{10}H_{20}O$) von Bauer*), welches derselbe durch Einwirkung von fein gepulvertem essigsaurem Silberoxyd auf $C_{10}H_{20}Br_2$ (Diamylenbromür) erhalten hat, identisch sei.

*) Bauer, Sitzungsberichte d. K. Acad. der Wissenschaften zu Wien, XLV, 276.

Bei der fractionirten Destillation begann Bauer's Product bei 165° zu sieden und der Siedepunkt stieg dann langsam, zuletzt unter Bräunung des Rückstandes, bis über 200°. Die Hauptmasse ging dabei von 170 bis 180° über. Dieses Product ergab nach Bauer 76,7 pC. C und 13,5 pC. H.

Mein Product ging hauptsächlich bei 180 bis 190° über und diese Fraction ergab bei der Analyse Resultate, die, wie wir gesehen haben, mit der Formel $C_{10}H_{20}O$ sehr gut stimmen.

Das Oel hat im unreinen Zustande eine grünlich-gelbe Farbe; wird es aber über Chlorcalcium vollständig getrocknet, oder läfst man es längere Zeit stehen, so bildet es eine vollkommen farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist. Es hat einen penetranten, an Campher sehr stark erinnernden Geruch.

Mit Wasser läfst es sich nicht mischen; es ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Auf das polarisirte Licht wirkt es nicht ein. Es hat bei 0° ein specifisches Gewicht 0,9402. Bei + 17° wird das Oel nicht fest. Es brennt mit einer stark leuchtenden rufsenden Flamme.

Ammoniakalische Silberlösung wird durch dasselbe sehr leicht reducirt.

Mit einer wässerigen Lösung von saurem schwefligsaurem Natron geschüttelt bildet dieses Oel keine krystallinische Verbindung. Auch bei höheren Temperaturen wirkten die beiden Körper nicht aufeinander ein.

Es erschien als sehr wahrscheinlich, dafs dieses Oel $C_{10}H_{10}O_2$, welches ich gleichfalls als Diamylenoxyd bezeichnen will, ein Zwischenproduct bei der Oxydation des Diamylens bilde. Um diese Vermuthung durch das Experiment zu bestätigen, wurde das Oel weiter oxydirt; man erwartete hierbei die Bildung der Amethensäure.

Oxydation des Diamylenoxyds.

Es wurden 18 Grm. Diamylenoxyd zur Oxydation angewandt; dieselben erfordern 12 Grm. Sauerstoff, um in die Verbindung $C_7H_{14}O_3$ übergeführt zu werden; mithin mufsten 78 Grm. saures chromsaures Kali und 105 Grm. Schwefelsäure angewandt werden, die in einem Liter Wasser aufgelöst wurden.

In der Kälte ging bei dieser verdünnten Oxydationsmischung gar keine Reaction vor sich; auch beim Erwärmen kam es zu keiner heftigen Einwirkung. Acht Tage wurde die Oxydation über freiem Feuer fortgesetzt, bis die Flüssigkeit ganz grün gefärbt war. Auch nach diesem Zeitraume war noch ein kleiner Theil des Oels unoxydirt geblieben. Bei der Oxydation des Oels wurde, ebenso wie bei der Oxydation des Diamylens, eine reichliche Kohlensäurebildung bemerkt.

Es bildete sich bei der Oxydation eine harzige Masse, die auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwamm. Die grüne Flüssigkeit wurde von der harzigen Masse getrennt, mit destillirtem Wasser versetzt und so lange destillirt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirte. Dasselbe wurde alsdann mit kohlensaurem Natron neutralisirt und zur Trockne eingedampft. Eine kleine Menge des Salzes mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt ergab kein Oel. Es war somit in der sauren Flüssigkeit keine ölige Säure gelöst, wie wir das bei der Oxydation des Diamylens beobachtet hatten. Der übrige Theil des Salzes wurde in sehr wenig Wasser gelöst, mit einem Tropfen Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silber zersetzt. Der entstandene Niederschlag in heifsem Wasser gelöst ergab beim Erkalten essigsaures Silber in sehr schönen Nadeln. Es hatte sich also bei der

Oxydation des Oels, eben so wie bei der Oxydation des Diamylens, Kohlensäure und Essigsäure gebildet.

Wenn sich nun Amethensäure bei der Oxydation gebildet hatte, so mufste dieselbe in der harzigen Masse enthalten sein, da, wie wir eben bemerkten, dieselbe in dem sauren Destillat nicht aufgelöst war.

Die harzige Masse wurde von der Flüssigkeit getrennt, getrocknet, fein zerrieben und mit Alkohol gekocht. Da sie sich in demselben nicht ganz löste, so wurde Schwefelsäure (1 : 3) zugesetzt und wiederum gekocht, bis sie sich vollkommen gelöst hatte. Man fügte kohlensaures Natron hinzu, wodurch das Chrom ausgefällt wurde, und kochte hierauf so lange mit umgekehrtem Kühler, bis keine Kohlensäure mehr entwich. Die Flüssigkeit wurde von dem Niederschlag abgegossen und der Alkohol abdestillirt. Der Rückstand, zur Trockne abgedampft und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, ergab ein sauer reagirendes Oel, welches durch Destillation mit Wasserdämpfen von der übrigen Flüssigkeit getrennt wurde.

Das Oel besafs denselben Geruch wie die Amethensäure. Es wurde dasselbe zur Darstellung eines Ammoniaksalzes benutzt und aus diesem durch Zersetzen mit salpetersaurem Silber das Silbersalz erhalten.

Eine Silberbestimmung dieses Salzes ergab folgende Zahlen: 0,2067 Grm. Salz lieferten 0,0935 Ag = 45,23 pC. Ag.

Eine Elementaranalyse dieses Salzes ergab folgende Werthe: 0,3052 Grm. Salz lieferten 0,3980 CO_2 und 0,1561 H_2O, was 35,56 pC. C und 5,63 pC. H entspricht.

	$C_7H_{13}AgO_2$ verlangt	gefunden
Kohlenstoff	35,44	35,56
Wasserstoff	5,48	5,63
Silber	45,55	45,23
Sauerstoff	13,53	—

Man sieht also, dafs bei der Oxydation des indifferenten Oels $C_{10}H_{20}O$ neben Kohlensäure und Essigsäure dieselbe

Säure wie bei der Oxydation des Diamylens, d. h. Amethensäure gebildet wird, und dafs dieses Oel somit nur als Zwischenproduct bei der Oxydation des Diamylens auftritt.

Einwirkung von Fünffach-Bromphosphor auf das Oel $C_{10}H_{20}O$.

Läfst man Brom, wie Bauer *) gezeigt hat, auf die ätherische Lösung von Diamylen einwirken und zwar bei einer Temperatur von — 17° C., so bemerkt man keine Gasentwickelung; das Brom addirt sich zum Diamylen hinzu, man erhält das Diamylenbromür $C_{10}H_{20}Br_2$.

Es lag in meiner Absicht, aus dem Oel $C_{10}H_{20}O$ (Diamylenoxyd) das Diamylenbromür darzustellen. Ich liefs zu diesem Zwecke auf das Oel $C_{10}H_{20}O$ Fünffach-Bromphosphor einwirken.

Theoretisch bedürfen 13,3 Grm. von dem Oel $C_{10}H_{20}O$ 36 Grm. PBr_5, um in $C_{10}H_{20}Br_2$ übergeführt zu werden. Man liefs zuerst Fünffach-Bromphosphor auf das Diamylenoxyd bei — 15° einwirken, da, wie Bauer gezeigt hat, bei gewöhnlicher Temperatur Diamylenbromür sehr leicht zersetzt wird. Es zeigte sich aber, dafs PBr_5 bei so niedriger Temperatur auf das Oel gar nicht einwirkt; dagegen geht bei gewöhnlicher Temperatur die Reaction sehr ruhig und sehr langsam unter Bromwasserstoffentwickelung vor sich.

Die hierbei entstandene braunrothe Flüssigkeit wurde mit Wasser versetzt; man erhielt ein schwarzbraun gefärbtes Oel, welches mit viel Wasser gewaschen wurde. Man löste das Oel in Aether, trocknete diese ätherische Lösung über Chlorcalcium, destillirte hierauf den Aether ab und leitete durch das Oel längere Zeit Luft, um auch die letzten

*) Bauer, Sitzungsber. d. K. Acad. d. Wissensch. zu Wien, XLIII, 87.

Spuren des Aethers zu entfernen. Von der so erhaltenen braunen öligen Flüssigkeit wurde eine Brombestimmung gemacht:

0,1602 Grm. Substanz lieferten 0,0390 Br = 24,34 pC. Br.

Die Formel $C_{10}H_{20}Br_2$ verlangt 53,33 pC. Br.

$C_{10}H_{19}Br$ „ 36,48 „ „

$C_{10}H_{19}Br_3$ „ 63,33 „ „

Das Product war somit jedenfalls noch nicht rein; man vermuthete neben dem gebildeten Bromür noch unverändertes Diamylenoxyd. Um es völlig rein zu erhalten, wurde das Oel mit Wasserdämpfen überdestillirt und in zwei Fractionen aufgefangen. Die erste war leichter als Wasser, war somit unverändertes Diamylenoxyd; die zweite Fraction war dagegen schwerer als Wasser und mufste somit die Bromverbindung enthalten. Dieses schwerere Oel wurde vom Wasser getrennt und über Chlorcalcium getrocknet.

0,2021 Grm. dieses Oels gaben 0,0684 Br = 33,84 pC. Br.

Eine Elementaranalyse dieser Bromverbindung ergab folgende Werthe: 0,3160 Grm. Substanz lieferten 0,6790 CO_2 und 0,2741 H_2O, was 58,60 pC. C und 9,63 pC. H entspricht.

	Der Formel $C_{10}H_{20}Br_2$ entsprechen	Der Formel $C_{10}H_{19}Br$ entsprechen
Kohlenstoff	40,00	54,79
Wasserstoff	6,66	8,67
Brom	53,33	36,48.

Der Formel $C_{10}H_{19}Br_3$ entsprechen

Kohlenstoff	31,66
Wasserstoff	5,01
Brom	63,33.

Die bei der Elementaranalyse erhaltenen Zahlen stimmen am Nächsten mit denen für die Formel $C_{10}H_{19}Br$ berechneten überein. Die Differenz wird wohl nur davon herrühren, dafs in dem analysirten Producte neben der Bromverbindung immer noch etwas Diamylenoxyd enthalten war, welches

durch einmalige Fractionirung mit Wasserdämpfen nicht völlig weggeschafft werden konnte *).

Die Bildung des erhaltenen Monobromdiamylens läfst sich sehr einfach in der Art erklären, dafs man bei Behandlung des Diamylenoxyds mit PBr_5 die Bildung von Diamylenbromür annimmt, welches sich unter Bromwasserstoffentwickelung in Monobromdiamylen zersetzt.

Aus diesem Monobromdiamylen wird sich jedenfalls durch Behandeln mit alkoholischer Aetznatronlauge das von Bauer **) dargestellte Rutylen $C_{10}H_{18}$ darstellen lassen. Mangel an Material verhinderte mich diesen Versuch auszuführen.

Die hier mitgetheilten Untersuchungen wurden im Laboratorium des Herrn Prof. Erlenmeyer ausgeführt, dem ich bei dieser Gelegenheit für seinen unermüdlichen Beistand und seine thätige Hülfe, die er mir zu Theil werden liefs, meinen herzlichsten Dank ausspreche.

---

*) Der Bromgehalt entspricht dem Verhältnifs 92,66 pC. $C_{10}H_{19}Br$ auf 7,34 pC. $C_{10}H_{20}O$, wonach der Kohlenstoffgehalt des Gemenges 56,85 betragen müfste.

**) Bauer, Sitzungsber. d. K. Acad. d. Wissenschaften zu Wien, LI, 1. 1860.

Mittheilungen aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Kiel.

Untersuchung der Fleischflüssigkeit von Phocaena communis;

von Dr. *Oscar Jacobsen.*

Schon im Jahre 1850 wies Price *) in dem Fleisch eines Walfisches (Balaenoptera musculus) einen, wenn auch, wie er angiebt, nur geringen Gehalt an Kreatin nach. Seitdem haben vielfältige Untersuchungen im Allgemeinen eine grofse Uebereinstimmung unter den Bestandtheilen der Fleischflüssigkeit verschiedener Säugethiere herausgestellt; auf die der Fischsäugethiere sind sie aber meines Wissens nicht wieder ausgedehnt worden. Es schien mir daher von hinlänglichem Interesse, die Flüssigkeit des Delphinfleisches, die ich bereits früher als Material für die Darstellung des Kreatins benutzt hatte, auch auf ihre übrigen Bestandtheile zu untersuchen, selbst für den Fall, dafs diese Untersuchung nur einen ferneren Beleg für jene Uebereinstimmung liefern sollte.

Ich verfuhr dabei wesentlich nach derselben Methode, nach welcher Limpricht **) die Fleischflüssigkeit des Pferdes untersuchte, und welche ich kürzlich ebenfalls auf Pferdefleisch angewandt habe.

Das frische fettfreie Fleisch von einem jungen Delphin, 10 Kilogrm. an Gewicht, wurde zerhackt und nach dem Anrühren mit kaltem Wasser zweimal sehr stark ausgepreſst.

*) Diese Annalen LXXVI, 362.

**) Daselbst CXXXIII, 294.

Die zur Gerinnung des Albumins einmal aufgekochte Flüssigkeit war nach dem Filtriren fast farblos. Sie wurde mit der zur Fällung der Phosphorsäure eben ausreichenden Menge Barytwasser versetzt und das Filtrat in flachen Schalen auf dem Wasserbade möglichst schnell verdunstet, wobei noch einmal von einigen Flocken eines gefärbten eiweifsartigen Körpers abfiltrirt werden mufste. Aus der schliefslich bis auf etwa 300 Grm. eingeengten Flüssigkeit hatte sich nach dreitägigem Stehen in der Kälte eine reichliche Krystallisation von Kreatin abgesetzt. Das Kreatin, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und auf einer porösen Thonplatte getrocknet, bedurfte nur eines einmaligen Umkrystallisirens, um vollkommen farblos erhalten zu werden. Die Menge des gewonnenen reinen, bei 30° getrockneten Kreatins betrug 6,1 Grm.

Kreatinin liefs sich in der letzten, bei der Reinigung des Kreatins abfallenden Mutterlauge durch Alkohol und Chlorzink nicht nachweisen.

Die Flüssigkeit, aus der sich das rohe Kreatin abgesetzt hatte, wurde noch etwas weiter verdunstet, so dafs sie nach dem Erkalten eine dickflüssige, von ausgeschiedenen kleinen Krystallen etwas körnige Masse bildete. Diese Krystalle bestanden aus Chlorkalium, dem nur noch Spuren von Kreatin beigemengt waren. Nach Zusatz von etwas sehr verdünntem Weingeist liefs sich die Flüssigkeit davon abseihen, worauf sie mit einer reichlichen Menge starkem Alkohol geschüttelt und dadurch in zwei Schichten getrennt wurde *). In der

*) Dextrin wurde hierbei nicht abgeschieden, dagegen war Dextrin — neben Inosit — reichlich in der Lunge desselben Thieres enthalten. Bei einer ganz gleichen Verarbeitung von 10 Kilogrm. Pferdefleisch (von einem gut genährten, etwa zehnjährigen Pferde) erhielt ich ebenfalls kein Dextrin. Auch Limpricht's Untersuchungen zeigen, dafs dieser Körper nur zuweilen im Pferdefleisch vorkommt.

oberen alkoholischen Schicht bewirkte verdünnte Schwefelsäure einen krystallinischen Niederschlag. Derselbe bestand wesentlich aus schwefelsaurem Kali, von welchem sich durch Krystallisation etwas schwefelsaures Natron trennen liefs. Kreatinin war nicht zugegen.

Von dem sauern alkoholischen Filtrat wurde der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Aether geschüttelt. Die farblose Aetherschicht hinterliefs bei der Destillation unreine Milchsäure, aus welcher 12,0 Grm. krystallisirter fleischmilchsaurer Kalk gewonnen wurde, entsprechend 7,45 Grm. Milchsäure. Aus der durch Aether von Milchsäure befreiten und mit etwas Alkohol versetzten Flüssigkeit schied sich allmälig ein Bodensatz ab, der unter dem Mikroscop sehr kleine undeutliche Nadeln, mit spärlichen gröfseren Krystallblättchen untermengt, erkennen liefs. Er bestand aus unreinem Sarkin und etwas Kreatin, die aus der heifsen wässerigen Lösung leicht getrennt erhalten wurden. Die Menge des ersteren betrug 0,53 Grm.; die des Kreatins war äufserst gering, doch konnte sowohl durch die Beobachtung der Krystallform wie durch die Prüfung auf Schwefel nachgewiesen werden, dafs es kein Taurin beigemengt enthielt. Die von dem Sarkinbodensatz getrennte Flüssigkeit wurde zunächst mit Bleiessig, dann das Filtrat mit essigsaurem Quecksilberoxyd gefällt. Der Bleiniederschlag lieferte nach der Zerlegung durch Schwefelwasserstoff u. s. w. nichts Krystallinisches; dagegen erhielt ich aus dem in heifsem Wasser vertheilten Quecksilberniederschlag nach gleicher Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen des vom Schwefelquecksilber getrennten Filtrats eine weitere beträchtliche Menge unreinen Sarkins, im stark gefärbten Zustande 0,86 Grm. wiegend.

Dieselbe successive Fällung mit Bleiessig und mit essigsaurem Quecksilberoxyd wurde endlich auf die wieder in

Wasser gelöste halbflüssige Masse angewandt, welche bei der Behandlung der Mutterlauge vom rohen Kreatin mit Alkohol die untere Schicht gebildet hatte.

Der Bleiniederschlag gab nach der Zersetzung durch Schwefelwasserstoff und Verdunstung des Filtrats leicht erkennbare Krystalle von Inosit. Er enthielt hingegen weder Harnsäure, noch Xanthin.

Der einmal aus verdünntem Weingeist umkrystallisirte Inosit wog nur 0,08 Grm., so dafs wohl die bekannten Reactionen dieses Körpers konnten erhalten werden, auf eine bestätigende Analyse aber verzichtet werden mufste.

Aus dem Quecksilberniederschlag wurden noch etwa 0,2 Grm. unreines Sarkin gewonnen. Das Filtrat von diesem Quecksilberniederschlag hinterliefs nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff beim Verdunsten eine braune Extractmasse, aus welcher auf keine Weise Taurin *) noch sonst ein krystallisirter Körper erhalten werden konnte, aufser Chlorkalium, welches sich in geringer Menge allmälig in sehr regelmäfsig ausgebildeten mikroscopischen Octaëdern absetzte.

Das bei diesem Gange der Untersuchung in verschiedenen Antheilen erhaltene Sarkin war noch stark gefärbt. Zu seiner Reinigung und Trennung von etwaigem Xanthin wurde der von Neubauer angegebene Weg eingeschlagen. Ich erhielt 2,37 Grm. völlig farbloses salpetersaures Sarkinsilberoxyd, entsprechend 1,05 Grm. reinem Sarkin. Aus dem Filtrat schieden sich nach schwacher Uebersättigung mit Ammoniak nur wenige gelbliche Flocken von Xanthinsilberoxyd aus, an Gewicht kaum 0,015 Grm. betragend.

*) Bei der entsprechenden Behandlung des Pferdefleisches krystallisirte auf Zusatz von Alkohol Taurin, und zwar erhielt ich aus 10 Kilogrm. Fleisch 0,7 Grm. farblos krystallisirtes Taurin.

Ich stelle in Nachfolgendem die Mengen der verschiedenen Bestandtheile zusammen, die ich aus 10000 Theilen Delphinfleisch erhielt, ohne zu verkennen, dafs ihre quantitative Bestimmung auf grofse Genauigkeit keinen Anspruch machen kann. Vielleicht gewinnen diese Angaben etwas an Werth, wenn ich die bei ganz gleicher Verarbeitung eines gleichen Gewichts Pferdefleisch erhaltenen Mengen zur Vergleichung daneben stelle :

	Delphinfleisch	Pferdefleisch
Kreatin	6,10	7,60
Sarkin	1,05	1,28
Xanthin	Spuren	0,11
Inosit	0,08	0,30
Milchsäure	7,45	4,47
Taurin	—	0,70.

Bei einer früheren Arbeit erhielt ich aus 5 Kilogrm. Delphinfleisch (von einem sehr grofsen Exemplar von Phocaena communis) 3,2 Grm. Kreatin, also aus 10000 Theilen 6,4, eine Menge, die mit der obigen nahe übereinstimmt. Eben so weicht die Menge des Kreatins, welche ich aus Pferdefleisch erhielt (7,6), wenig von derjenigen ab, die Liebig angiebt (7,2). Sehr abweichend ist aber die Angabe von Scherer (3,88), und noch gröfsere Differenzen bestehen zwischen denen von Neubauer und Früheren über den Kreatingehalt anderer Fleischarten. (Vgl. Zeitschr. f. analyt. Chem. II, 28.) Neubauer hat nachgewiesen, dafs das Kreatin in warmer wässeriger Lösung leicht in Kreatinin übergeht, und vermuthet in dieser Zersetzung den Grund jener Verschiedenheit. Als einziger Grund dürfte sie indefs nicht genügen, ein so weites Auseinandergehen der Angaben zu erklären, oder es müfsten ganz beträchtliche Mengen Kreatinin das in zu geringer Menge gefundene Kreatin begleiten. Ich möchte wenigstens in dieser Beziehung hervor-

heben, dafs ich in dem Pferdefleisch und dem zuerst verarbeiteten Delphinfleisch nur sehr geringe Mengen, bei der oben mitgetheilten Untersuchung sogar keine Spur von Kreatinin habe nachweisen können. Aus dem Pferdefleisch erhielt ich es noch am Reichlichsten, nämlich aus 10 Kilogrm. fast 0,2 Grm. Kreatininchlorzink.

Untersuchung des indischen Geraniumöls;

von *Demselben.*

Das zur Untersuchung verwendete käufliche Geraniumöl war ziemlich dünnflüssig, von grünlich-gelber Farbe und angenehm rosenartigem Geruch. Es reagirte sehr schwach sauer. Sein spec. Gewicht war bei 20° = 0,887.

Es gelang nicht, durch längeres Abkühlen auf 10 bis 15° eine feste Substanz daraus abzuscheiden. Das Oel zeigte durchaus keine Wirkung auf das polarisirte Licht. — Dasselbe giebt auch R. Baur an (Wittstein's Vierteljahresschrift Bd. XVII, Heft 3), während sich aus den Angaben von Gladstone (Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1863, 546) ein specifisches Drehungsvermögen von $(\alpha) = -1{,}92°$ berechnet.

Bei der fractionirten Destillation ging zwischen 90° und 120° nur etwas Weingeist über (ungefähr 8 pC. von der ganzen Menge des rohen Oels), dann stieg das Thermometer rasch bis über 200°. Die bei Weitem gröfste Menge destillirte zwischen 210 und 240°. Bei 250° blieb nur noch ein geringer brauner dickflüssiger Rückstand, der bei stärkerem Erhitzen stechende, sauer reagirende Dämpfe ausgab.

Ein aus anderer Quelle bezogenes Geraniumöl war etwas dickflüssiger, als das erste, reagirte deutlicher sauer

und zeigte bei 20° das spec. Gew. 0,910. Es enthielt keinen Weingeist, so dafs unterhalb 200° fast gar kein Destillat erhalten wurde; dagegen blieb selbst nach dem Erhitzen auf 270° eine beträchtliche Menge in der Retorte zurück. Dieser Rückstand bestand wesentlich aus einem fetten Oel, welches durch wiederholtes Waschen mit Weingeist von dem geringen harzigen Residuum des Geraniumöls selbst befreit werden konnte. R. Baur bemerkt in seiner citirten Abhandlung über das Rosenöl, dafs das Geraniumöl sehr häufig mit Nufsöl verfälscht in den Handel kommt. In dem vorliegenden Falle betrug die Verfälschung reichlich 20 pC.

In beiden Oelsorten liefsen sich Spuren von Kupfer nachweisen, die an der grünlichen Färbung des Oels betheiligt sein mögen.

Die besonders in dem zweiten Oel enthaltene freie Säure wurde durch Schütteln des unterhalb 210° erhaltenen Destillats mit Kalilauge und Destillation der verdunsteten Flüssigkeit mit Schwefelsäure abgeschieden. Sie erwies sich als Baldriansäure.

Im Widerspruch mit der Angabe Gladstone's (Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1863, 548), dafs „das Geraniumöl mehrere, durch Destillation kaum zu trennende Körper enthalte", wurde aus dem bei 210 bis 240° destillirten Hauptantheil des rohen Oels durch wiederholte fractionirte Destillation mit Leichtigkeit als einziger wesentlicher Bestandtheil eine ganz constant bei 232 bis 233° siedende Flüssigkeit erhalten.

0,3097 Grm. dieser Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und Sauerstoff 0,8795 CO_2 und 0,3285 H_2O.

0,2205 Grm. gaben 0,6328 CO_2 und 0,2320 H_2O.

0,2390 Grm. gaben 0,2520 H_2O.

0,2982 Grm. gaben 0,8493 CO_2 und 0,3210 H_2O.

Diese Daten führen zu der Formel $C_{10}H_{18}O$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.
C	77,92	77,45	78,27	—	77,68
H	11,69	11,78	11,69	11,71	11,96
O	10,39	10,77	10,04	—	10,36.

Danach ist dieser Körper, das Geraniol, isomer mit dem Borneol und mit den wesentlichen Bestandtheilen des Cajeputöls (Blanchet, diese Annalen XIX, 224), des Hopfenöls (Wagner, Journ. für pract. Chemie LVIII, 351), des Corianderöls (Kawalier, diese Annalen LXXXIV, 351) und des Oels von Osmitopsis asteriscoïdes (Gorup-Besanez, diese Annalen LXXXIX, 214).

Das Geraniol, $C_{10}H_{18}O$, ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr angenehmem Rosengeruch, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar, unlöslich in Wasser.

Es wird bei — 15° noch nicht fest. Sein Siedepunkt (232 bis 233°) liegt höher, als der irgend eines jener isomeren Körper. Es ist optisch unwirksam.

An der Luft verändert es sich nur sehr allmälig unter Aufnahme von Sauerstoff, und hinterläfst dann bei der Destillation eine braune dickflüssige Masse, wie sie auch aus dem rohen Geraniumöl in wechselnden Mengen zurückbleibt.

Das spec. Gewicht wurde bei 15° = 0,8851, bei 21° = 0,8813 gefunden.

Mit Chlorcalcium bildet das Geraniol eine krystallisirbare Verbindung, in der es gewissermafsen das Krystallwasser vertritt. Man erhält sie, wenn man frisch geschmolzenes und gepulvertes Chlorcalcium mit Geraniol auf höchstens 50° erwärmt und die in trockener Luft filtrirte Lösung längere Zeit auf — 10° abkühlt.

0,740 Grm. der so erhaltenen, durch Pressen zwischen Fliefspapier möglichst von anhängendem Geraniol befreiten

Krystalle gaben 0,471 Chlorsilber, entsprechend 15,74 pC. Chlor. Die Formel $CaCl + C_{10}H_{18}O$ verlangt 16,94 pC. Chlor.

Die Verbindung wird durch stärkeres Erhitzen und durch Wasser sofort zersetzt.

Läfst man Geraniol auf schmelzendes Kalihydrat tropfen, so entsteht baldriansaures Kali. In geringer Menge wird Baldriansäure auch bei längerem Kochen des Geraniols mit Barytwasser oder Kalilauge gebildet. Beim Schütteln mit kalter neutraler Lösung von übermangansaurem Kali löst sich das Geraniol vollständig auf. Die filtrirte Lösung enthält baldriansaures Kali und, falls die Erwärmung nicht vermieden wurde, zugleich niedrigere Glieder der Fettsäurereihe, namentlich Essigsäure. Trägt man Geraniol allmälig in ein heifses Gemenge von chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure ein, so destillirt eine stark saure Flüssigkeit, welche neben wenig Baldriansäure fast nur Essigsäure enthält; — im Rückstand ist Bernsteinsäure enthalten, die sich durch grofse Mengen Aether daraus ausziehen läfst.

Beim Erhitzen von Geraniol mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,20 tritt bei einem gewissen Punkte eine äufserst heftige Einwirkung ein; es wird neben verschiedenen flüchtigen Producten, unter denen sich Nitrobenzol und Blausäure befinden, zunächst eine gelbe harzartige Säure gebildet, und nach längerem Kochen enthält die Flüssigkeit nur Oxalsäure, aber keine der Camphersäure entsprechende Verbindung.

Erwärmt man nur bis höchstens 80° und unterbricht die Einwirkung der Salpetersäure vor dem Eintreten der stürmischen Reaction durch Wasserzusatz, so entstehen verschiedene flüssige, campherartig riechende Producte, deren Siedepunkte theils niedriger, theils höher liegen, als der des Geraniols.

Bei der Destillation des Geraniols über Phosphorsäureanhydrid oder Chlorzink wird ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{16}$ gebildet; — das Geraniën.

Salzsäuregas wird vom Geraniol sehr reichlich absorbirt unter Bildung einer dem Borneolchlorid entsprechenden Verbindung. Ueberhaupt zeigt das Geraniol in seinem chemischen Verhalten grofse Uebereinstimmung mit dem isomeren Borneol, gleich welchem es nach seinen meisten Reactionen als ein einatomiger Alkohol $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{17}\\H\end{matrix}\right\}O$ betrachtet werden kann.

Der physikalische Unterschied, dafs das Geraniol flüssig und optisch unwirksam ist, wiederholt sich in fast allen seinen Derivaten.

Geraniolchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$. — Wenn man Salzsäuregas durch Geraniol leitet, oder letzteres mit starker wässeriger Salzsäure in geschlossenen Glasröhren stundenlang auf 80 bis 90° erhitzt, so wird reichlich Chlorwasserstoff aufgenommen, und es entsteht eine grüne Flüssigkeit, die durch Waschen mit kohlensaurem Natron von der überschüssigen Salzsäure befreit werden kann. Es resultirt stets dieselbe Chlorverbindung, mag man wässerige oder trockene Salzsäure anwenden, und mag das Durchleiten des Gases unter Abkühlung geschehen, oder ohne dafs eine Erwärmung vermieden würde.

Das gewaschene und mit Thierkohle behandelte Geraniolchlorid ist eine ölartige Flüssigkeit von gelblicher Farbe und eigenthümlich campherartig aromatischem Geruch. Sein spec. Gewicht ist bei 20° = 1,020. Es ist optisch inactiv und wird bei — 15° nicht fest.

Schon bei längerem Erhitzen auf 100° tritt theilweise Zersetzung ein; bei dem Versuche, es zu destilliren, entweicht beständig Salzsäuregas, bis bei etwa 170° der bisher nicht

zersetzte Theil seinen Siedepunkt erreicht zu haben scheint und nun sehr reichlich Salzsäure entbindet.

Alkoholische Kalilauge oder Ammoniakflüssigkeit zersetzt das Geraniolchlorid in der Kälte nur langsam, leicht beim Erhitzen in zugeschmolzener Glasröhre. Auch beim Erhitzen mit Wasser auf 180 bis 200° tritt Zersetzung ein; es entsteht neben Salzsäure ein Körper, der als der Aether des Geraniols betrachtet werden kann.

Salpetersaures Silber in alkoholischer Lösung fällt schon in der Kälte augenblicklich und vollständig.

1,2580 Grm. des Geraniolchlorids gaben bei dieser Fällung 1,0655 Chlorsilber, entsprechend 20,94 pC. Chlor, während die Formel $C_{10}H_{17}Cl$ 20,58 pC. verlangt.

Durch die Leichtigkeit, mit der das Geraniolchlorid Doppelzersetzungen eingeht, bietet es einen einfachen Weg zur Darstellung anderer analoger Verbindungen.

Geraniolbromid, $C_{10}H_{17}Br$, und *Geraniolj odid*, $C_{10}H_{17}J$, entstehen, wenn man das Chlorid in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromkalium oder Jodkalium zersetzt. Aus der von dem gebildeten Chlorkalium abfiltrirten Flüssigkeit scheidet Wasser die betreffenden Verbindungen als schwere ölartige Flüssigkeiten ab. Sie zeigen noch leichter Doppelzersetzung, als das Chlorid. Das Jodid bräunt sich an der Luft und am Licht.

Aehnliche, leicht zersetzbare Flüssigkeiten sind das *Geraniolcyanid* und das *Geraniolrhodanid*, die sich auf ganz entsprechende Weise mittelst Cyankalium und Rhodankalium darstellen lassen.

Es wurden aufserdem mittelst der betreffenden Kalisalze noch das baldriansaure, das zimmtsaure und das benzoësaure Geraniol dargestellt. Es sind angenehm riechende ölartige Flüssigkeiten. Das zimmtsaure und das benzoësaure Geraniol sind dickflüssig, ohne indefs selbst bei — 10° fest zu werden.

Sie lassen sich ebenfalls darstellen durch mehrstündiges Erhitzen des Geraniols mit überschüssiger Zimmtsäure oder Benzoësäure auf 200° und Waschen des Products mit verdünnter Sodalösung.

Keiner dieser Aether ist unverändert destillirbar.

Geraniolāther, $C_{20}H_{34}O$. — Erhitzt man Geraniolchlorid mit Geraniol oder auch mit seiner drei- bis vierfachen Menge Wasser in zugeschmolzenen Röhren einige Zeit auf 180 bis 200°, so wird der Aether des Geraniols gebildet. Derselbe entsteht ebenfalls bei der Zersetzung des Geraniolchlorids durch alkoholische Kalilauge. Man mufs diese Zersetzung, damit sie vollständig sei, durch längeres Erwärmen im Wasserbade unterstützen; das durch Wasser abgeschiedene und getrocknete Product ist über Aetzkalkstückchen zu rectificiren.

Der durch wiederholte Destillation gereinigte Geraniolāther ist eine farblose, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit von eigenthümlich pfefferminzartigem Geruch, bei 187 bis 190° siedend.

0,2755 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff 0,8305 CO_2 und 0,2885 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	82,76	82,21
H	11,72	11,64
O	5,52	—

Geraniolsulfid, $C_{20}H_{34}S_2$, entsteht bei der Zersetzung des Chlorids mittelst einer alkoholischen Lösung von Einfach-Schwefelkalium als eine gelbliche, in Wasser untersinkende Flüssigkeit von ausnehmend unangenehmem Geruch, welche, wie alle übrigen untersuchten Geraniolderivate, keine Wirkung auf das polarisirte Licht ausübt.

Mit Quecksilberchlorid giebt es, ähnlich dem Aethylsulfid, eine in Alkohol unlösliche Verbindung. Es läfst sich nicht destilliren; beim Erhitzen entweicht schweflige Säure,

und das Destillat besteht gröfstentheils aus dem Terpen des Geraniols.

Geraniën, $C_{10}H_{16}$. — Läfst man Geraniol auf schmelzendes Chlorzink tropfen, oder destillirt man es über Phosphorsäureanhydrid, so geht ein Kohlenwasserstoff über, der bei der grofsen Differenz der Siedepunkte von dem noch unzersetzten Geraniol durch Destillation leicht getrennt werden kann.

Nach wiederholter, zuletzt über metallischem Natrium vorgenommener Rectification siedete dieser Kohlenwasserstoff bei 162 bis 164°.

Er bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, von eigenthümlichem, an frische Möhren erinnerndem Geruch, hat bei 20° das spec. Gewicht 0,842 bis 0,843 und ist optisch unwirksam.

0,1995 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,6450 CO_2 und 0,2255 H_2O.
0,2020 Grm. gaben 0,6497 CO_2 und 0,2270 H_2O.

		Gefunden	
	Berechnet	1.	2.
C	88,24	88,18	87,72
H	11,76	12,56	12,48.

Die Dampfdichte wurde bei 237° bestimmt und = 4,93 gefunden.

An der Luft wird das Geraniën unter reichlicher Ozonbildung rasch oxydirt. Mit Salzsäure bildet es ein flüssiges Chlorhydrat. Ein Hydrat wurde nach der von Wiggers für das Terpin angegebenen Darstellungsmethode nicht erhalten.

Salpetersäure bildet dieselben zahlreichen Oxydationsproducte, wie aus den isomeren Terpentinölen.

Untersuchung eines sehr dichten schwedischen Torfs;

von *Demselben.*

Nachdem Bolley *) in bituminösen Schiefern Paraffin nachgewiesen hatte, war es nicht unwahrscheinlich, dafs dieser Körper auch in den übrigen fossilen Materialien präexistire, die bei der trockenen Destillation Paraffin, d. h. feste Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n} liefern. Zunächst aus diesem Gesichtspunkt unternahm ich die Untersuchung eines auffallend dichten Torfs aus der Nähe von Hör in Schonen, der mir jene schon von Bolley ausgesprochene Vermuthung besonders nahe zu legen schien.

Der Torf war von gleichmäfsig braunschwarzer Farbe und gab eine stark harzglänzende Schnittfläche. Nur in Handstücken, die höher liegenden Schichten entnommen waren, unterschied man deutliche Ueberreste der Torfmoose; in dem dichteren und dunkleren Torf der unteren Schicht waren fast nur noch einzelne gröfsere Holzstücke zu erkennen. Das spec. Gewicht des letzteren, von solchen Holzstücken befreiten Torfs war 1,07. Er verlor beim Trocknen seines Pulvers bei 100° 11,5 pC. Feuchtigkeit. Der getrocknete Torf hinterliefs 5,02 pC. Asche.

0,397 Grm. gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,748 Kohlensäure und 0,232 Wasser.

Der aus 0,523 Grm. erhaltene Platinsalmiak gab 0,062 metallisches Platin.

Es berechnet sich daraus folgende Zusammensetzung :

*) Diese Annalen CXV, 61.

Aschenbestandtheile	5,02 pC.
Kohlenstoff	51,38 „
Wasserstoff	6,49 „
Stickstoff	1,68 „
Sauerstoff	35,43 „
	100,00 pC.

Die Analyse der Asche ergab:

Kali	1,50	Schwefelsäure	1,55
Natron	0,58	Chlor	0,67
Kalk	20,75	Lösliche Kieselsäure	8,50
Magnesia	1,42	Phosphorsäure	0,42
Thonerde	6,60	Kohlensäure	8,43
Eisenoxyd	17,34	Unlösliches (Sand)	33,50
Mangan	Spuren		99,26.

Abgesehen etwa von dem ungewöhnlich grofsen Gehalt an Kalk und Eisenoxyd weicht danach die Zusammensetzung weit weniger von derjenigen der gewöhnlichen Torfarten ab, als ich nach den äufseren Eigenschaften, namentlich in Betreff des Kohlenstoffgehalts, erwartet hatte.

Ich versuchte, durch Erschöpfung des getrockneten Torfpulvers mit Aether etwaiges Paraffin zu gewinnen. Der feste Rückstand des aus 50 Grm. erhaltenen ätherischen Auszugs betrug 1,63 Grm., also 3,26 pC. vom trockenen Torf. Er war grünlichgrau gefärbt, bei gewöhnlicher Temperatur hart, beim Erwärmen klebend, begann übrigens erst bei 70° zu schmelzen und glich also mehr dem ätherischen Extract, welches Bolley aus Steinkohlen, als dem paraffinhaltigen, welches er aus bituminösen Schiefern gewann. In der That gelang es nicht, selbst aus dem Aetherauszug gröfserer Mengen eine Substanz von den Eigenschaften des Paraffins abzuscheiden. Die Bestandtheile des Rückstandes waren sauerstoffhaltige Harze, die ganz mit den von Mulder *) beschrie-

*) Diese Annalen XXXII, 306.

benen Torfharzen übereinstimmten. Benzol nahm aus dem Torf eine etwas gröfsere Menge Harz auf, als Aether. Das in Benzol lösliche, in Alkohol und Aether unlösliche, durch Thierkohle nicht ganz zu entfärbende Harz (Deltaharz nach Mulder) schmolz nahe bei 70°. Ich fand darin 81,03 pC. Kohlenstoff und 11,98 pC. Wasserstoff, Zahlen, die mit den von Mulder angegebenen (80,77 und 12,15) so nahe übereinstimmen, wie man für so unreine Substanzen erwarten darf. Alkoholische Bleizuckerlösung fällte einen Theil der in Aether und Alkohol löslichen Harze.

Aus dem heifsen alkoholischen Filtrat schied sich beim Erkalten ein ungefärbtes, bei 74 bis 75° schmelzendes Harz aus (Mulder's Gammaharz). Nach wiederholter Abscheidung aus heifsem Alkohol blieb dasselbe auch beim Trocknen fast farblos, und zwar erhielt ich es in mikroscopischen, zu sternförmigen Gruppen vereinigten Nadeln krystallisirt. Es dürfte das einzige der von Mulder unterschiedenen Torfharze sein, bei welchem er nach wiederholter Reinigung zur Aufstellung einer Formel hätte berechtigt sein können.

Ich habe nachträglich verschiedene holsteinische Torfarten untersucht und in keiner Paraffin gefunden, sondern stets nur ein Harzgemenge, welches sich von dem obigen in keiner Weise unterschied. Es scheint mir dadurch bestätigt zu werden, was schon Mulder aus dem Vorkommen derselben Harze in den verschiedenen niederländischen Torfarten schlofs, dafs diese Harze wirkliche Producte der Torfbildung und nicht Pflanzenreste seien. In Uebereinstimmung mit dieser Ansicht fand ich den Torf der oberen Schicht harzärmer; er enthielt 2,5 bis 2,7 pC. in Aether lösliche Harze.

W. Schmidt *) erhielt aus einem russischen Torf 10,7 pC. einer harzigen Masse, „die sich in Nichts von ge-

*) Polytechnisches Centralblatt 1860, 1283.

wöhnlichem Fichtenharze unterschied"; er folgert daraus, dafs der Harzgehalt des Torfes direct von den eingelagerten Fichtenstämmen herrühre. Es mag dahingestellt bleiben, ob dieſs in einzelnen Fällen theilweise der Fall ist, doch scheint mir der Zusatz, dafs diese Fichtenstämme selbst „keine Spur von Harz" mehr enthielten, nicht eben für diese Hypothese zu sprechen.

Ueber einige Verbindungen des Chlorals mit Alkoholen und mit Amiden;

von *Demselben.*

Nachdem Liebig schon in seiner ersten Abhandlung über das Chloral die krystallinische Substanz, die durch Vereinigung desselben mit Wasser entsteht, für identisch erklärt hatte mit dem direct durch Einwirkung von Chlor auf absoluten Alkohol entstehenden Product, wurde dieses letztere auch in neuerer Zeit, wo sich ihm wegen seiner arzneilichen Verwendung eine erhöhte Aufmerksamkeit zuwandte, unter dem Namen Chloralhydrat in den Handel gebracht. Erst J. Personne (Compt. rend. LXIX, 1363) wies nach, dafs die direct durch Chlor aus Alkohol erhaltene krystallisirte Substanz nicht das wirkliche Hydrat, sondern ein Alkoholat des Chlorals sei, welches auch durch directes Zusammenbringen von Chloral und Alkohol erhalten werden könne.

Ich habe die Verschiedenheiten der physikalischen Eigenschaften dieser Körper in ziemlich genau mit den Angaben Personne's übereinstimmender Weise bestätigt gefunden.

Chloralhydrat, vollständig trocken, schmilzt bei 50 bis 51° und siedet bei 99° (Personne giebt 46° und 96 bis 98° an).

Chloralalkoholat, nach der Methode von Roussin durch oft wiederholtes Pressen zwischen Fliefspapier und Destillation sorgfältig gereinigt, schmilzt bei 56 bis 57°. Roussin giebt an, dafs der Siedepunkt seines Products durch diese Reinigung bis auf 145° steige (Compt. rend. LXIX, 1144). Wenn nicht durch einen Druckfehler 145 für 115° gesetzt ist, so ergab meine Siedepunktsbestimmung ein sehr abweichendes Resultat; ich fand, dafs die Verbindung vollständig zwischen 115 und 117° übergeht.

0,2380 Grm. meines Chloralalkoholats gaben 0,5303 Chlorsilber = 55,08 pC. Chlor.

0,3700 Grm. gaben 0,8225 Chlorsilber = 55,00 pC. Chlor.

Die Formel $C_2HCl_3O . C_2H_6O$ verlangt 55,06 pC. Chlor, die des wirklichen Hydrats nur 64,35 pC.

Die Existenz dieses Alkoholats liefs die ähnlicher Verbindungen des Chlorals mit anderen Alkoholen vorhersehen, deren ich einige durch directes Zusammenbringen der Bestandtheile und wiederholtes Pressen der erstarrten Verbindung dargestellt habe.

Chloralmethylalkoholat, $C_2HCl_3O . CH_4O$, — bildet eine dem Hydrat sehr ähnliche krystallinische, etwas hygroscopische Masse, schmilzt nahe über 50° und siedet bei 106°.

Chloralamylalkoholat, $C_2HCl_3O . C_5H_{12}O$, — krystallisirt in langen, ausgezeichnet schönen Nadeln, ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit Wasser wird die Verbindung nicht zersetzt, sondern sinkt als schwere Schicht zu Boden, die unter der Flüssigkeit erst bei starker Abkühlung wieder erstarrt.

Der Schmelzpunkt liegt bei ungefähr 56°, der Siedepunkt bei 145 bis 147°.

Chloralcetylalkohol, $C_2HCl_3O . C_{16}H_{34}O$, — wird in weichen warzigen Gruppen mikroscopischer Nadeln erhalten,

wenn man Cetylalkohol in einem geringen Ueberschufs von Chloral in der Wärme löst und langsam erkalten läfst.

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Alkoholate und bildet Chloral und die betreffende Aetherschwefelsäure.

Mit den Alkoholen der aromatischen Reihe verbindet sich das Chloral nicht.

Eine andere Reihe einfacher Additionsverbindungen bildet das Chloral mit den Amiden:

Chloral-Acetamid, $C_2HCl_3O . C_2H_5ON$. — Chloral und Acetamid zu gleichen Moleculargewichten zusammengebracht verbinden sich unter starker Erhitzung. Es entsteht eine farblose Flüssigkeit, die gleich darauf zu einer blätterigen Krystallmasse erstarrt. Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer löslich, so dafs man sie durch Auswaschen leicht von überschüssigem Chloral oder Acetamid vollständig befreien kann. Heifses Wasser löst sie ziemlich reichlich; beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in deutlichen rhombischen Krystallen aus, die kein Krystallwasser enthalten. In Alkohol ist sie leichter löslich, als in Wasser; Aether löst sie nicht. Das Chloral-Acetamid schmilzt erst bei 158°; es läfst sich nicht unverändert verflüchtigen, sondern zersetzt sich bei weiterem Erhitzen, wobei zuerst wesentlich Chloral, dann Acetamid als Destillationsproducte auftreten.

0,4073 Grm. der Verbindung gaben 0,8450 Chlorsilber, entsprechend 51,28 pC. Chlor.

Die obige Formel verlangt 51,57 pC.

Chloral-Benzamid, $C_2HCl_3O . C_7H_7ON$. — Benzamid wird beim Erwärmen von Chloral leicht aufgelöst; im nächsten Augenblick beginnt eine krystallinische Ausscheidung, und bei Anwendung gleicher Moleculargewichte erstarrt beim Erkalten die ganze Masse. Die entstandene Verbindung läfst

sich aus Alkohol umkrystallisiren und bildet dann schöne rhombische oder sechsseitige Tafeln. Sie ist fast unlöslich in kaltem, schwerlöslich in heifsem Wasser, aus welchem sie beim Erkalten unverändert in kleinen Schuppen krystallisirt.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 146°; bei weiterem Erhitzen zerfällt sie in Chloral und Benzamid.

0,3920 Grm. gaben 0,6340 Chlorsilber = 39,98 pC. Chlor.

Die Formel verlangt 39,66 pC.

Chloral-Harnstoff. — Setzt man Chloral zu einer überschüssigen nahezu gesättigten Harnstofflösung, so scheidet sich bald eine zusammenhängende krystallinische Masse aus, die durch Pressen und Umkrystallisiren aus heifsem Wasser von überschüssigem Harnstoff leicht befreit werden kann. Anstatt der so erhaltenen kleinen Krystallschuppen erhält man dieselbe Verbindung in ziemlich grofsen und wohlausgebildeten harten Krystallen, wenn man die Harnstofflösung mit einer wässerigen Lösung von Chloralhydrat oder Chloralalkoholat solcher Verdünnung zusammenbringt, dafs die Krystallisation erst nach mehreren Tagen oder Wochen beginnt. Die Krystalle gehören dem rhombischen System an ($\infty \breve{P} 2 . \bar{P}\infty$, soweit ich zu bestimmen vermochte). Sie sind in Wasser und in Alkohol in der Hitze sehr leicht, in der Kälte einigermafsen schwer löslich. Bei 150° schmelzen sie unter Zersetzung; es entweicht Chloral, und der Rückstand enthält Cyanursäure. Auch beim Erhitzen der wässerigen Lösung auf 140° findet Zersetzung statt, unter Bildung von ameisensaurem Ammoniak und Chloroform.

0,3160 Grm. der Verbindung gaben 0,6555 Chlorsilber = 51,27 pC. Chlor.

0,4390 Grm. gaben 0,9100 Chlorsilber = 51,24 pC. Chlor.

Der Stickstoffgehalt wurde nach der Heintz'schen Methode der Harnstoffbestimmung durch Erhitzen mit Schwefelsäure ermittelt:

0,2185 Grm. gaben 0,4760 Platinsalmiak = 13,66 pC. Stickstoff.

0,2685 Grm. gaben 0,5560 Platinsalmiak = 13,23 pC. Stickstoff.

Danach kommt der Verbindung die Formel $C_2HCl_3O_2$. COH_4N_2 zu, welche 51,32 pC. Chlor und 13,50 pC. Stickstoff verlangt.

Bei Anwendung einer höchst concentrirten Harnstofflösung entsteht in geringer Menge neben dieser ersten Harnstoffverbindung noch eine zweite, die sich in stark perlmutterglänzenden Schuppen zuerst abscheidet. Sie ist selbst in der Hitze fast unlöslich in Wasser, etwas reichlicher löslich in einer heifsen Auflösung von Chloralhydrat oder von löslichem Chloralharnstoff. Man erhält dieselbe Verbindung in reichlicherer Menge durch Zusatz von überschüssigem Chloral zu einer gesättigten Harnstofflösung, wobei sie sich sofort als undeutlich krystallinische Masse abscheidet. Denselben unlöslichen Chloralharnstoff erhält man endlich durch Erhitzen von trockenem Harnstoff mit Chloral auf 100°, Waschen mit heifsem Wasser, Auflösen in Alkohol und Verdunsten der alkoholischen Lösung.

In Alkohol und in Aether ist die Verbindung leicht löslich; beim Verdunsten dieser Lösungen krystallisirt sie in kleinen sechsseitigen Tafeln oder in gröfseren flachen Nadeln von lebhaftem Perlmutterglanz. Sie beginnt erst bei 190° zu schmelzen und zersetzt sich dabei in derselben Weise, wie der in Wasser lösliche Chloralharnstoff.

0,4235 Grm. gaben 1,0030 Chlorsilber = 58,27 pC. Chlor.
0,2015 Grm. gaben 0,4813 Chlorsilber = 59,04 pC. Chlor.
0,2020 Grm. gaben 0,2546 Platinsalmiak = 7,90 pC. Stickstoff.

Die Formel $2(C_2HCl_3O).COH_4N_2$ verlangt 60,00 pC. Chlor und 7,89 pC. Stickstoff.

Die beschriebenen Verbindungen des Chlorals mit Amiden werden von verdünnten Säuren nicht angegriffen, beim Erwärmen mit Alkalien aber werden sie leicht zersetzt. Es entstehen dabei dieselben Zersetzungsproducte, welche aus ihren einzelnen Bestandtheilen erhalten würden; das Chloral-

Acetamid z. B. liefert mit Kalilauge Chloroform, Ammoniak, essigsaures und ameisensaures Kali.

Die Verbindungen entsprechen also nach Zusammensetzung und Zersetzungsweise dem Chloral-Ammoniak und nicht etwa den von Strecker entdeckten Körpern, welche durch Vereinigung von Aldehyden mit neutralen Amiden unter Austritt von Wasser gebildet werden (diese Annalen CLIV, 80), oder den von H. Schiff (Compt. rend. LXV, 801) als condensirte Harnstoffe bezeichneten Verbindungen, die jenen Körpern an die Seite zu stellen sind.

Kiel, den 18. August 1870.

Berichtigung.

Bd. CLVI, S. 321, Z. 5 v. o. *ist hinter der Formel einzuschalten* :, wobei O_2 zweiwerthig und der S sechswerthig sein müfste.

Ausgegeben am 18. Februar 1871.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CLVII. Bandes drittes Heft.

Untersuchungen aus dem Universitäts-Laboratorium in Erlangen.

Mitgetheilt von Prof. v. Gerup-Besanez.

I. Ueber die Destillationsproducte eines Gemenges von buttersaurem und essigsaurem Kalk;

von Dr. *Ferdinand Grimm.*

Durch trockene Destillation des Barytsalzes der sogenannten Butteressigsäure erhielten Limpricht und v. Uslar *) einen bei etwa + 66° C. siedenden Körper von der Formel C_5H_6O **) : *Propylal*, einen bei + 110° C. siedenden : $C_5H_{10}O$: *Propion*, endlich *Propylengas*. Friedel ***), der ebenfalls ein Gemenge von buttersaurem Kalk und essigsaurem Kalk der Destillation unterwarf, erhielt dabei neben anderen Producten eine von ihm als *Butyrylmethylür* bezeichnete Flüssigkeit von + 111° Siedepunkt und mit jener des Propions von Limpricht und v. Uslar übereinstimmender Zusammensetzung. In einer späteren Mittheilung †) giebt er an,

*) Diese Annalen XCIV, 327.

**) C = 12, O = 16.

***) Diese Annalen CVIII, 125 und Zeitschr. f. Chemie XII, 486.

†) Compt. rend. XLVII, 552.

dafs, wenn die bei der trockenen Destillation des buttersauren Kalks übergegangene Flüssigkeit oft wiederholter Fractionirung unterworfen werde, man dabei gegen + 145° C. siedendes *Butyron*, gegen + 128° C. siedendes *Butyryläthylür*, gegen + 111° C. siedendes *Butyrylmethylür* und *Butyral* erhalte, welches gegen + 95° C. in's Sieden komme.

Nach unserer gegenwärtigen Kenntnifs von der Constitution und den Bildungsweisen der sogenannten gemischten Ketone liefs sich erwarten, dafs bei der trockenen Destillation eines Gemenges gleicher Molecule buttersauren und essigsauren Kalks sich zunächst das gemischte Keton: *Propylmethylketon*, $\begin{cases} C_3H_7 \\ CO \\ CH_3 \end{cases}$ bilden werde nach der Formelgleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_7O \\ Ca'' \\ C_4H_7O \end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Ca'' \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\}O_2 = 2\,CaCO_3 + 2\left\{\begin{matrix} C_3H_7 \\ CO \\ CH_3 \end{matrix}\right.$$

Der theoretisch berechnete Siedepunkt dieser Ketons: 101° C., denn:

Methyläthylketon	Siedep.	= 78,5°
Methylpropylketon	„	= 101°
Methylbutylketon	„	= 123°

stimmt aber weder mit jenem des Propions von Limpricht und v. Uslar, noch mit jenem des Butyrylmethylürs von Friedel, welche beiden isomeren Körper unter gleichen, oder nahezu gleichen Bedingungen erhalten waren; wohl aber entspricht er genau jenem des von Frankland und Duppa *) aus äthylacetonkohlensaurem Aethyl erhaltenen *äthylirten Acetons*.

In der Absicht, die Beziehungen des Propions von Limpricht und Uslar zu dem theoretisch zu erwartenden *Propylmethylketon*, und des letzteren zum *äthylirten Aceton* Frankland's und Duppa's näher festzustellen, wurden auf

*) Diese Annalen CXXXVIII, 204.

Anregung des Herrn Prof. v. Gorup und in dessen Laboratorium eine Reihe von Versuchen ausgeführt, deren Resultate ich in Nachstehendem mir mitzutheilen erlaube.

Propylmethylketon, $\begin{cases} C_3H_7 \\ CO \\ CH_3 \end{cases}$

Ein inniges Gemenge gleicher Molecüle chemisch-reinen buttersauren und essigsauren Kalks wurde in mit Thon beschlagenen Glasretorten der Destillation unterworfen. Die Masse schmolz sehr bald, blähte sich auf, bräunte und schwärzte sich gegen das Ende der Destillation, während eine bräunliche Flüssigkeit von acetonartigem Geruche überging und ziemlich reichlich brennbare Gase, worunter *Propylen*, entwichen.

Die flüssigen Destillationsproducte, nach dem Entwässern mittelst geschmolzenen kohlensauren Kali's für sich destillirt, begannen bei + 60° C. zu sieden, und waren bei 320° C. mit Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes vollständig überdestillirt, ohne innerhalb dieser weiten Temperaturgrenzen einen irgendwie constanten Siedepunkt erkennen zu lassen.

Bei abermaliger Rectification wurde der zwischen + 85° und 120° C. siedende Antheil für sich aufgefangen und mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium geschüttelt, bis eine breiartige Masse entstand, die bei längerem Stehen an einem kühlen Orte zu einer weifsen Krystallmasse erstarrte. Diese wurde abgepreſst, mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium zersetzt und die abgeschiedene ölige Flüssigkeit über geschmolzenem kohlensaurem Kalium entwässert, und sodann der Destillation unterworfen.

Auch nun blieb jedoch die Quecksilbersäule des Thermometers nirgends lange genug stationär, um an eine genaue Trennung durch Fractioniren denken zu können; es wurde daher die schwefligsaure Doppelverbindung der Ketone abermals

dargestellt, und in oben erwähnter Weise durch Natriumcarbonat zersetzt. Das abgeschiedene Liquidum, nach dem Entwässern mit eingesenktem Thermometer der Destillation unterworfen, begann bei $+80^0$ C. zu sieden, die Temperatur stieg rasch auf 96^0 C., blieb dann zwischen 96 und 103^0 kurze Zeit stationär und stieg schliefslich auf 110^0, wo dann Alles übergegangen war.

Erst durch mehrmals wiederholte fractionirte Destillationen gelang es, eine Flüssigkeit zu isoliren, die nun constant zwischen $+99$ und 101^0 C. vollständig überging.

Drei Verbrennungen derselben, von welchen die erste mit chromsaurem Blei, die beiden anderen mit Kupferoxyd und Sauerstoff ausgeführt wurden, lieferten folgende Werthe:

I. 0,232 Grm. gaben 0,591 Kohlensäure und 0,247 Wasser.
II. 0,127 Grm. gaben 0,325 Kohlensäure und 0,1365 Wasser.
III. 0,2357 Grm. lieferten 0,6015 Kohlensäure und 0,250 Wasser.

Diese Zahlen führen zur Formel $C_5H_{10}O$, wie die nachstehende Zusammenstellung der berechneten und der gefundenen Werthe ergiebt:

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_5	60	69,76	69,48	69,79	69,65
H_{10}	10	11,62	11,85	11,93	11,78
O	16	18,62	—	—	—
	86	100,00.			

Nach den Resultaten der Analyse ebensowohl, wie nach den Eigenschaften ist nicht daran zu zweifeln, dafs der Körper das nach der Darstellungsweise theoretisch zu erwartende *Propylmethylketon* darstellt.

Es ist eine farblose, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von acetonartigem, aber weit weniger penetrantem Geruche. Es siedet constant zwischen $+99$ und 101^0 C., und hat bei $18,5^0$ C. das specifische Gewicht 0,8078. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, sehr wenig in

Wasser, reducirt ammoniakalische Silberlösung *nicht* und wird bei längerem Stehen mit kohlensaurem Kalium an der Luft nicht verändert. Mit doppelt-schwefligsauren Alkalien vereinigt es sich leicht zu schön krystallisirenden Verbindungen, die im trockenen Zustande luftbeständig sind, aber schon durch kochendes Wasser, leichter noch und bei gewöhnlicher Temperatur durch die Lösungen kohlensaurer Alkalien zersetzt werden.

Zwei unter sich gut stimmende Moleculargewichtsbestimmungen des schwefligsauren Propylmethylketon-Natriums gaben im Mittel 11,75 pC. Natrium, eine Zahl, welche mit der für die Formel

$$C_5H_9NaO, SO_2 + 1^1/_2 H_2O$$

berechneten genügend übereinstimmt (berechnet 11,55 pC.).

Versuchen wir nun, das Verhältnifs des Propylmethylketons zu den bislang bekannten isomeren Verbindungen, die hier in Betracht kommen können, festzustellen. Natürlich kann hier nur von solchen Isomeren die Rede sein, welche mehr oder weniger unzweifelhafte Ketone sind; es kommen von diesem Standpunkte aus in Frage: das *Propion* Limpricht's und Uslar's, das *Butyrylmethylür* Friedel's (beide unter ähnlichen Bedingungen, wie das Propylmethylketon, nämlich durch trockene Destillation butteressigsaurer Salze erhalten), das *äthylirte* und das *dimethylirte Aceton* von Frankland und Duppa *) und endlich das *Aethylpropionyl* Freund's **), welches durch Einwirkung von Chlorpropionyl auf Zinkäthyl dargestellt wurde. Von vorne herein sollte man erwarten, dafs von diesen Verbindungen das Propion und das Butyrylmethylür mit dem Propylmethylketon identisch sein würden, wie denn auch der von Friedel für seine

*) Diese Annalen CXXXVIII, 216 u. 382.

**) Daselbst CXVIII, 9.

Verbindung gewählte Name dafür spricht, dafs er eine mit Propylmethylketon gleiche Structur für dieselbe voraussetzt; denn es ist

$$\left.\begin{matrix} C_3H_7CO \\ CH_3 \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C_3H_7 \\ CO \\ CH_3 \end{matrix}\right.$$

Allein, wenn man voraussetzt, dafs die Siedepunkte für das Propion von Limpricht und v. Uslar und für das Butyrylmethylür richtig bestimmt sind, so kann von einer Identität der beiden letztgenannten Verbindungen mit dem Propylmethylketon nicht mehr die Rede sein, da das Propylmethylketon bei 101° C., das Propion dagegen bei 110° C. und das Butyrylmethylür bei 111° C. siedet. Was übrigens die sonstigen Eigenschaften des letzteren betrifft, so hat Friedel darüber so gut wie gar Nichts mitgetheilt, so dafs eine weitere Vergleichung einfach unmöglich ist. Dagegen stimmen die von Limpricht und v. Uslar beschriebenen Eigenschaften ihres Propions mit Ausnahme des Siedepunktes mit denjenigen des Methylpropylketons überein; aber diese Uebereinstimmung wäre werthvoller, wenn das Verhalten des Propions zu ammoniakalischer Silberlösung, welches ja für die Ketone so wichtig ist, bestimmt worden wäre, was aber nicht geschah. Lassen wir vorläufig das Verhältnifs des Propions zum Propylmethylketon dahingestellt und ziehen wir die übrigen Isomerieen in Vergleich, so ergiebt sich für das dimethylirte Aceton und für das Aethylpropionyl nicht nur genau bestimmbare Verschiedenheit der Structur, sondern auch Verschiedenheit der Eigenschaften. Es siedet nämlich das dimethylirte Aceton schon bei 93,5° C. und vereinigt sich nur schwierig mit doppelt-schwefligsauren Alkalien; während das Aethylpropionyl zwar den gleichen Siedepunkt zeigt, wie das Propylmethylketon, allein sich mit doppeltschwefligsauren Alkalien durchaus nicht verbinden läfst. Dagegen läfst eine Vergleichung des Propylmethylketons

und des äthylirten Acetons von Frankland und Duppa über die Identität beider Verbindungen keinen Zweifel. In der That stimmen specifisches Gewicht, Siedepunkt und chemische Eigenschaften bei beiden Verbindungen so vollständig wie nur immer möglich überein; der Siedepunkt 101° C. ist der für das Propylmethylketon theoretisch sich berechnende, und auch der für die Structur des äthylirten Acetons von Frankland und Duppa gegebene Formelausdruck:

$$\begin{cases} CH_2(C_2H_5) \\ CCH_3O \end{cases}$$

ist dem Wesen nach identisch mit der Formel für das Propylmethylketon, da nach allen gegebenen Prämissen „äthylirtes Methyl" und „Propyl" identisch sind. Endlich ist auch die Bildung des Propylmethylketons auf dem von Frankland und Duppa eingeschlagenen Wege leicht verständlich, wenn die Reaction nach folgender Gleichung erfolgt:

$$C_4\begin{cases} H_2 \\ O \\ C_2H_5 \\ H \\ O \\ OC_2H_5 \end{cases} + 2\,KHO = K_2CO_3 + \begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\Big|O + C_3\begin{cases} H_2 \\ O \\ C_2H_5 \\ H_2 \end{cases};$$

Es ist aber:

$$C_3\begin{cases} H_2 \\ O \\ C_2H_5 \\ H_2 \end{cases} = C_2\begin{cases} CH_3 \\ O \\ C_2H_5 \\ H_2 \end{cases} \text{ oder } = \begin{cases} C_3H_7 \\ CO \\ CH_2 \end{cases}$$

Die Theorie läfst überhaupt für gemischte Ketone der Formel $C_5H_{10}O$ nur nachstehende drei Isomerieen zu:

I. $\begin{cases} CH_2(C_2H_5) \\ CO \\ CH_3 \end{cases}$ II. $\begin{cases} CH(CH_3)_2 \\ CO \\ CH_3 \end{cases}$ III. $\begin{cases} CH_2(CH_3) \\ CO \\ C_2H_5 \end{cases}$;

von diesen Isomeren ist I. äthylirtes Aceton, identisch mit dem von mir dargestellten Propylmethylketon; II. das dimethylirte Aceton Frankland's und Duppa's, welches von

diesen Chemikern durch Zersetzung von dimethylacetonkohlensaurem Aethyl erhalten wurde und auch wohl als *Isopropylmethylketon* zu bezeichnen wäre; III. endlich ist das von Freund dargestellte Propionyläthyl.

Die Theorie läfst demnach für ein viertes Keton, etwa das Propion von Limpricht und Uslar, keinen Raum. Um die Eigenthümlichkeit dieses letzteren zu retten, müfste man annehmen, dafs dasselbe kein Keton, sondern ein aldehydartiger Körper sei, für welche Annahme aber alle sicheren Anhaltspunkte fehlen. Doch läfst sich auch die Möglichkeit nicht von der Hand weisen, dafs der höhere Siedepunkt darin seinen Grund hätte, dafs der Körper noch nicht genügend rein gewesen wäre, wofür der bei den Analysen durchschnittlich zu gering gefundene Kohlenstoffgehalt (Analyse Nr. 2 68,94 pC. für 69,76 pC.) geltend gemacht werden könnte.

Isoamylalkohol. Es liefs sich erwarten, dafs das Propylmethylketon durch nascirenden Wasserstoff in einen *secundären* Alkohol: Isoamylalkohol, übergehen werde nach der Formelgleichung:

$$\begin{Bmatrix} C_3H_7 \\ CO \\ CH_3 \end{Bmatrix} + 2H = \begin{Bmatrix} C_3H_7 \\ CH(OH) \\ CH_3 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH(OH) \\ CH_3 \end{Bmatrix}.$$

Bei den Versuchen, diese Reaction zu realisiren, wurde jedoch, als zunächst das Keton mit Natriumamalgam und etwas Wasser behandelt wurde, das erstere sehr wenig verändert, so dafs nach dreitägiger Einwirkung nur eine sehr geringe Veränderung im Geruche nachzuweisen war. Die geringe Löslichkeit des Methylpropylketons in Wasser liefs auch bei Anwendung von Zink und Essigsäure, sowie mittelst der von Lorin *) vorgeschlagenen Methode zu keinem be-

*) Diese Annalen CVIII, 355.

friedigenden Resultate gelangen. Ein besseres wurde erzielt, als nach der inzwischen von Friedel beschriebenen Methode *) verfahren wurde.

Metallisches Natrium in kleinen Stückchen wurde auf eine etwa 1 Centimeter hohe, über Wasser stehende Schichte von Methylpropylketon gebracht, wobei dafür gesorgt wurde, dafs das Keton immer wasserhaltig blieb, was man dadurch bewerkstelligte, dafs das natronhaltige Wasser von Zeit zu Zeit durch frisches ersetzt wurde, was schon deshalb nöthig ist, weil auch sehr verdünnte Natronlauge dem Propylmethylketon fast alles Wasser entzieht. Ein viel wasserreicheres und für die Reaction geeigneteres Keton erhält man aber, wenn man dasselbe mit Wasser destillirt, oder gleich von der unteren natronhaltigen Wasserschichte abdestillirt. Nach dieser Methode geht die Reaction zwar langsam aber stetig von statten, und ich erhielt so ein Product, welches sich durch fractionirte Destillation leicht in zwei constant siedende Flüssigkeiten trennen liefs, eine zwischen 118 bis 120° C. und eine zwischen 225 bis 230° C. destillirende. Leider war die Menge beider Antheile so gering, dafs an ein näheres Studium derselben nicht gedacht werden konnte. Der bei 118 bis 120° C. siedende Antheil, jedenfalls der gesuchte Isoamylalkohol, besafs einen, von dem des Propylmethylketons wesentlich verschiedenen, einigermafsen an jenen des Amylalkohols erinnernden, aber weit weniger unangenehmen Geruch. Die bei 225 bis 230° siedende Flüssigkeit war jedenfalls das entsprechende *Pinakan*, $C_{10}H_{22}O_2$ (Propylmethylpinakon); anfänglich flüssig, erstarrte es beim ruhigen Stehen nach einigen Tagen zu einer weifsen krystallinischen Masse, die beim gelinden Erwärmen schmolz, dann aber erst

*) Zeitschrift für Chemie XII, 485.

nach längerer Zeit, auch wenn die Temperatur tief unter den Schmelzpunkt herabging, wieder fest wurde.

Wir haben bereits weiter oben auseinandergesetzt, dafs das Methylbutyryl Friedel's theoretisch mit dem Propylmethylketon zusammenfalle, sein Siedepunkt aber höher (111° C.) gefunden sei, wie jener des letzteren. Bei der Behandlung des Methylbutyryls mit nascirendem Wasserstoff erhielt Friedel einen zwischen 120 und 123° siedenden secundären Alkohol, von dessen Eigenschaften er leider nach der jenseits der Vogesen so häufigen Gepflogenheit nur äufserst Weniges und Fragmentarisches angiebt, und fügt dem hinzu: „Bei der Behandlung des Methylbutyryls mit Wasserstoff entsteht auch ein Pinakon, welches eine *zähe*, bei 220 bis 225° siedende Flüssigkeit darstellt." Es liegt nahe, anzunehmen, dafs Methylbutyryl unreines Propylmethylketon und Friedel's Pinakon unreines Methylpropylpinakon war.

Aethylmethylketon, $\begin{cases} C_2H_5 \\ CO \\ CH_3 \end{cases}$.

Das Aethylmethylketon wurde zuerst von Fittig *) in reinem Zustande dargestellt und beschrieben. Er erhielt es aus dem Aceton des Handels, und aus der auf dem rohen Aceton schwimmenden Flüssigkeit, durch fractionirte Destillation als ein zwischen +75 und 77° C. siedendes Liquidum. In nicht vollkommen reinem Zustande scheint es aber schon Chancel **) durch trockene Destillation des buttersauren Kalks erhalten zu haben. Das von ihm als Butyral bezeichnete Destillat ist jedenfalls nicht das Aldehyd der Buttersäure, wogegen schon seine Unfähigkeit, sich mit Ammoniak zu verbinden, sowie seine Beständigkeit spricht, während seine

*) Diese Annalen CX, 18.

**) N. J. Pharm. VII, 113.

sonstigen Eigenschaften, namentlich aber seine Fähigkeit, sich mit doppelt-schwefligsauren Alkalien zu verbinden, es hinreichend als Keton characterisiren. Synthetisch wurde es von Freund *) aus Zinkäthyl und Chloracetyl, und später von Popoff **) dargestellt, welcher zugleich zeigte, dafs es von keinem Einflusse auf die Natur des Aethylmethylketons sei, ob es durch Einwirkung von Chlorpropionyl auf Zinkmethyl, oder von Chloracetyl auf Zinkäthyl dargestellt werde. Popoff stellte endlich fest, dafs das Aethylmethylketon bei der Oxydation durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure, dem allgemeinen Gesetze der Oxydation der Ketone folgend, nur Essigsäure liefert.

Bei dem Versuche, aus den niedriger siedenden Producten der trockenen Destillation des buttersauren und essigsauren Kalks die von Limpricht und v. Uslar als Propylal bezeichnete, dem Propionaldehyd und Dimethylaceton isomere Verbindung durch fractionirte Destillation zu erhalten, konnte aus der *vollständig* entwässerten Flüssigkeit kein Körper erhalten werden, der bei + 66° C. eine einigermafsen constante Siedetemperatur gezeigt hätte; wohl aber wurde eine ziemliche Menge eines Liquidums gewonnen, das ziemlich constant siedete, und zwar zwischen 75 und 80° C. Eine vorläufige Analyse einer Probe der zwischen 76 und 80° C. übergehenden Flüssigkeit ergab der Formel C_4H_8O annähernd entsprechende Werthe, jedoch fiel der Kohlenstoff etwas zu gering aus (66,21 pC. für 66,66 pC.). Es wurde daher das Liquidum einer nochmaligen Rectification unterworfen und zu den Analysen nur die zwischen 77 und 79° C. übergegangenen Antheile, sie betrugen etwa $^2/_3$ des Ganzen, verwendet.

*) a. a. O.

**) Diese Annalen CXXXV, 283.

I. 0,295 Grm. gaben 0,7170 Kohlensäure und 0,300 Wasser.
II. 0,228 Grm. Substanz gaben 0,551 Kohlensäure und 0,235 Wasser.

Die Formel des Aethylmethylketons, C_4H_8O, verlangt nachstehende mit den gefundenen zusammengestellte Werthe:

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_4	48	66,66	66,28	66,36
H_8	8	11,11	11,29	11,44
O	16	22,23	—	—
	72	100,00.		

Der auch diesmal etwas zu niedrig gefundene Kohlenstoffgehalt läfst immer noch eine geringe Beimengung von Aceton vermuthen und macht es fraglich, ob überhaupt eine vollständige Trennung des letzteren durch fractionirte Destillation, wenn nicht grofse Mengen von Material zu Gebote stehen, zu erreichen ist. Doch ist der Unterschied zwischen den gefundenen und den berechneten Werthen so gering, dafs man wohl mit Sicherheit den Körper als Aethylmethylketon ansprechen kann, zumal er in seinen Eigenschaften mit den von Fittig, Freund und Popoff beschriebenen in allen wesentlichen Punkten übereinstimmte.

Er stellte eine farblose hewegliche Flüssigkeit dar, von starkem Acetongeruch und brennendem Geschmack, löste sich schwer in Wasser und wurde aus der wässerigen Lösung durch kohlensaures Kalium und durch Chlorcalcium vollständig wieder abgeschieden; in Aether und Alkohol löste er sich in allen Verhältnissen. Sein spec. Gewicht bei 15,3° C. wurde = 0,8063 gefunden. Sein Siedepunkt lag zwischen + 77° und 79° C.

Mit doppelt-schwefligsauren Alkalien verband er sich zu in Wasser ziemlich löslichen Salzen, die aus mäfsig concentrirter Lösung in schönen glänzenden Blättchen auskrystallisirten.

Durch Oxydation der noch vorhandenen ziemlich geringen Menge des Aethylmethylacetons mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure wurde ein Destillat erhalten, welches den characteristischen Geruch der Essigsäure besafs. Es wurde dasselbe mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, und so das Kalksalz dargestellt.

0,250 Grm. desselben gaben 0,208 $CaSO_4$, entsprechend 24,45 pC. Ca.
Für essigsauren Kalk berechnen sich 25,31 pC. Calcium.

Weiter oben wurde bereits erwähnt, dafs es nicht gelang, aus den vollkommen entwässerten niedriger siedenden Destillaten einen bei 66° C. siedenden Körper zu erhalten. Zufällig machte ich jedoch die Beobachtung, dafs ein geringer *Wassergehalt* die Siedetemperatur des fraglichen Acetongemisches in der Weise beeinflufst, dafs dann ein grofser Theil desselben zwischen 65 und 66° C. überdestillirt; da nun auch gewöhnliches Aceton, das nur oberflächlich entwässert wurde, erst über 60° zu sieden beginnt, da ferner auch die von Limpricht und v. Uslar für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt gefundenen Zahlen (a. a. O.) von den für das Propylal C_3H_6O berechneten ziemlich bedeutend abweichen; so dürfte die Annahme wohl berechtigt sein, dafs der als Propylal bezeichnete Körper ein wasserhaltendes Gemenge von Dimethylaceton und dem seinem Siedepunkte nach zunächst liegenden intermediären Keton, dem Aethylmethylketon, war.

Dimethylketon und Dipropylketon.

Da das Gemenge von essigsaurem und buttersaurem Kalk nie ein vollkommen inniges und gleichmäfsiges sein kann, auch wenn man, was überhaupt zweckmäfsig ist, nur kleinere Mengen desselben auf einmal der Destillation unterwirft, und da sich überhaupt unter gewissen Umständen die ketonbil-

denden Atomgruppen der Essigsäure und Buttersäure nicht zu vereinigen, sondern nur die ihrer Säure zugehörigen eigentlichen Ketone zu bilden scheinen; so wird es erklärlich, dafs bei der trockenen Destillation derartiger Gemenge neben den vorgenannten intermediären Ketonen auch nicht unbeträchtliche Mengen von *Aceton* (Dimethylketon) und *Butyron* (Dipropylketon) gebildet werden.

Es lag nicht in meiner Absicht, mich mit einem dieser Ketone eingehender zu beschäftigen; ich beschränkte mich darauf, die Gegenwart des ersteren zu constatiren und letzteren, behufs einer Prüfung auf seine Verbindbarkeit mit doppelt-schwefligsauren Alkalien, aus weiter unten entwickelten Gründen darzustellen.

Limpricht *) giebt gelegentlich einer Untersuchung der höher siedenden Destillationsproducte des buttersauren Kalks an, dafs sich das Butyron mit doppelt-schwefligsauren Alkalien verbinde, und gründet darauf die Trennung desselben und des Butyrals von den höher siedenden Körpern. Trotzdem aber erhielt er bei der Rectification des unverbunden gebliebenen Antheils ebenfalls Butyron, so dafs demnach eine wirkliche Trennung auf diese Weise nicht wohl bewerkstelligt werden konnte.

Nun machte ich bei Gelegenheit der Beschäftigung mit Ketonen die Beobachtung, dafs mit Ausnahme des Butyrons nur diejenigen einigermafsen genauer studirten Ketone die Eigenschaft besitzen, sich mit doppelt-schwefligsauren Alkalien zu verbinden, bei welchen eines der beiden Alkoholradicale Methyl ist, welchen also die allgemeine Formel $\begin{cases} CH_3 \\ CO \\ C_nH_{2n+1} \end{cases}$ zukommt. So vereinigen sich aufser den einfache-

*) Diese Annalen CVIII, 184.

ren methylhaltigen Ketonen, *Methylbutylketon*, *Methylcaproylketon* und *Methylnonylketon* mit doppelt-schwefligsauren Alkalien; während diese Eigenschaft dem eigentlichen Keton der Propionsäure, dem *Diäthylketon*, ferner dem von Butlerow dargestellten Propyläthylketon und dem Dibutylketon abgeht.

Da nun für das nach seiner chemischen Structur zwischen inne liegende Dipropylketon oder Butyron ein anderes Verhalten gegen doppelt-schwefligsaure Alkalien nicht wahrscheinlich ist, wurde das zwischen 143 bis 146° übergehende Butyron, dessen Eigenschaften mit den in Lehrbüchern angegebenen im Allgemeinen übereinstimmten, mit einer concentrirten Lösung von doppelt-schwefligsaurem Natrium anhaltend geschüttelt, und acht Tage lang zur etwaigen Ausscheidung von Krystallen an einen kühlen Ort gestellt. Ein zweiter Theil des Destillates wurde in gleicher Weise mit doppelt-schwefligsaurem Ammon behandelt. Bei beiden Versuchen zeigte sich nach der angegebenen Zeit weder eine Spur von Krystallisation, noch war die Abscheidung einer öligen Verbindung zu erkennen.

Bei der entschiedenen Lückenhaftigkeit unserer Kenntnisse über das Butyron wäre überhaupt eine abermalige genauere Untersuchung desselben sehr am Platze. Es wäre dabei namentlich genauer, als es bisher möglich war, das Verhältnifs zwischen den drei Isomeren: dem eigentlichen *Butyron*, dem *diäthylirten Aceton* von Frankland und Duppa *), und dem von Fittig **) durch Destillation eines Gemisches von Valeraldehyd und Aetzkalk erhaltenen Ketone festzustellen.

*) Diese Annalen CXXXVIII, 212.

**) Daselbst CXVII, 71.

Es ist bemerkenswerth, dafs das von Frankland und Duppa aus dem diäthylacetonkohlensauren Aethyl durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge dargestellte diäthylirte Aceton, dem nach seiner Entstehung und unserer Ausdrucksweise die rationelle Formel $\begin{cases} CH(C_2H_5)_2 \\ CO \\ CH_3 \end{cases}$ zukommt, welches demnach die Methylgruppe enthält, mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natrium zwar eine Verbindung eingeht, aber eine *ölige*, welche auch bei 0° kaum Anzeichen von Krystallisation zu erkennen giebt.

II. Ueber die Fettsäuren des ungarischen Weinfuselöls und einige Caprinsäurederivate;

von *Demselben.*

Das werthvolle Rohmaterial zu den folgenden Versuchen stammte aus einer Weinsteinfabrik in Pest. Herr Professor v. Gorup-Besanez, welcher durch die Freundlichkeit eines seiner früheren Assistenten, des Herrn Dr. Adolf Schmitt, in den Besitz desselben gelangte, hatte die Güte, es mir zur Verfügung zu stellen.

Das rohe Weinfuselöl war von dunkel-weingelber Farbe, sehr unangenehmem, intensivem, ekelerregendem Geruch und hatte bei + 20° C. ein spec. Gewicht von 0,85.

Zur Darstellung der fetten Säuren wurden zunächst 25 Pfd. des Oels in Arbeit genommen, und nachdem die unter 140° C. siedenden Antheile, die aufser Wasser, Aethyl- und Amylalkohol, sowie eine geringe Menge zusammengesetzter Aether enthielten, abdestillirt waren, die Rückstände, die

über die Hälfte der ursprünglichen Flüssigkeit betrugen, mit starker Natronlauge längere Zeit im Sandbade digerirt und zuletzt gekocht.

Von den sich bildenden zwei Schichten wurde die obere abgehoben und aus der unteren, welche die Natronseifen der fetten Säuren nebst überschüssigem Natron enthielt, durch verdünnte Schwefelsäure die fetten Säuren als ein braunes, sehr übelriechendes Oel abgeschieden; zur weiteren Reinigung wurde dasselbe mit verdünntem Ammoniak verseift, und nachdem sich dabei abscheidende fettartige Körper abgeschöpft waren, die ammoniakalische Lösung mit Chlorbaryum ausgefällt.

Der sehr voluminöse Niederschlag wurde hierauf durch Leinwand colirt und zwischen Fliefspapier gepreſst, wobei er eine schmutzige Färbung und etwas schmierige Consistenz annahm, welche von anhängenden fettartigen Körpern herrührten. Um diese zu entfernen, wurden die Barytsalze mit Salzsäure zersetzt und die abgeschiedenen Säuren abermals, und zwar mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron verseift. Durch zweimalige Wiederholung dieser Operation wurde endlich ein Fettsäuregemisch erhalten, welches bei etwa + 20° C. erstarrte. Behufs weiterer Reinigung wurde nun dasselbe der fractionirten Destillation unterworfen. Es begann unter sehr raschem Steigen des Thermometers erst bei 225° C. zu sieden; das Thermometer stieg während der Destillation, indem dabei die Flüssigkeit in der Retorte eine immer dunklere Färbung annahm, fortwährend, bis es 280° C. erreichte, bei welcher Temperatur mit Hinterlassung eines zähen braungefärbten Rückstandes alles Flüchtige übergegangen war.

Zur vorläufigen Orientirung über die Natur der in dem Gemische enthaltenen Säuren wurde ein kleiner Theil des Destillates der fractionirten Fällung unterworfen.

Ungefähr 10 Grm. wurden in Alkohol gelöst und eine heifs gesättigte Lösung von Aetzbaryt in Wasser, etwa 0,6 Grm. Baryum entsprechend, in die ebenfalls zum Kochen erhitzte alkoholische Fettsäurelösung gegossen. Beim Erkalten krystallisirten die Barytsalze in schönen glänzenden Nadeln aus; die Fällungen wurden abfiltrirt, mit etwas Alkohol gewaschen, und bei 100° C. getrocknet zu den Molecular-gewichtsbestimmungen benutzt. Die fractionirte Fällung wurde fortgesetzt, so lange die Lösung noch saure Reaction zeigte, und bei der Analyse der einzelnen Fällungen bezüglich des Baryumgehaltes folgendes Resultat erzielt.

I. 0,3305 Grm. Salz gaben 0,162 $BaSO_4$ = 28,84 pC. Ba.
II. 0,2910 Grm. Salz gaben 0,1435 $BaSO_4$ = 28,95 pC. Ba.
III. 0,403 Grm. Salz gaben 0,197 $BaSO_4$ = 28,76 pC. Ba.
IV. 0,3695 Grm. Salz gaben 0,182 $BaSO_4$ = 28,95 pC. Ba.
V. 0,293 Grm. Salz gaben 0,151 $BaSO_4$ = 30,27 pC. Ba.
VI. 0,190 Grm. Salz gaben 0,107 $BaSO_4$ = 33,10 pC. Ba.

Die Berechnung verlangt für die hier in Betracht kommenden fetten Säuren nachstehende Werthe:

1. Für caprinsaures Baryum 28,60 pC. Ba.
2. Für pelargonsaures Baryum 30,37 pC. Ba.
3. Für caprylsaures Baryum 32,28 pC. Ba.

Die Fällung V konnte daher entweder ein Gemisch von caprinsaurem und caprylsaurem Baryum, oder aber pelargonsaures Baryum sein. Um hierüber Gewifsheit zu erlangen, wurde abermals eine fractionirte Fällung vorgenommen und zwar eines zwischen 230 und 255° C. siedenden Antheils der fetten Säuren.

I. 0,3085 Grm. gaben 0,1505 $BaSO_4$ = 28,68 pC. Ba.
II. 0,104 Grm. gaben 0,051 $BaSO_4$ = 28,72 pC. Ba.
III. 0,2565 Grm. gaben 0,1259 $BaSO_4$ = 28,85 pC. Ba.
IV. 0,282 Grm. gaben 0,155 $BaSO_4$ = 32,00 pC. Ba.
V. 0,232 Grm. gaben 0,127 $BaSO_4$ = 32,15 pC. Ba.

Aus diesen Resultaten folgt, dafs die Säuren des ungarischen Weinfuselöls der Hauptsache nach aus viel Caprinsäure mit wenig Caprylsäure und vielleicht ganz geringen Mengen Oenanthylsäure bestehen, sowie dafs Pelargonsäure entweder gänzlich fehlt, oder doch nur in Quantitäten vorhanden ist, die bei der in Arbeit genommenen Menge des Rohmaterials sich dem Nachweis entziehen mufsten.

Zu denselben Resultaten gelangte Fischer*) für die durch Zersetzung des rohen Oenanthöles mittelst Barythydrat dargestellten fetten Säuren; nur scheinen dieselben reicher an Caprylsäure gewesen zu sein.

Auffallend ist jedenfalls das Fehlen der Zwischenglieder der Capryl- und Caprinsäure: der *Pelargonsäure*, die bis jetzt überhaupt noch sehr wenig studirt ist und gewöhnlich unter Umständen erhalten wurde, die die Möglichkeit nicht ausschliefsen, dafs das als Pelargonsäure Bezeichnete nur ein Gemenge von Capryl- und Caprinsäure war, wie denn auch die Butteressigsäure als ein Gemenge erkannt wurde.

Zur Trennung der Caprinsäure von der Caprylsäure und zur Reindarstellung der ersteren, wurden die aus dem Barytsalze abgeschiedenen Säuren der fractionirten Destillation im Kohlensäurestrom unterworfen, die über 260° C. übergehende Partie immer für sich aufgefangen, und zuletzt die nun schon ziemlich reine Caprinsäure erst bei sehr niedriger Temperatur, dann bei gewöhnlicher Temperatur wiederholt abgepreſst. Es wurde auf diese Weise eine ansehnliche Menge vollkommen reine Caprinsäure gewonnen, deren Eigenschaften mit den in den Lehrbüchern beschriebenen im Allgemeinen übereinstimmte.

Der Schmelzpunkt der so dargestellten Säure lag bei + 30° C.; bei dieser Temperatur schmolz sie zu einer klaren

*) Diese Annalen CXVIII, 312.

farblosen Flüssigkeit, die bei + 29,5° C. bereits wieder zu erstarren begann. Bei der Destillation ging sie zwischen + 268 und + 270° C. über, wobei sich die Flüssigkeit in der Retorte durch partielle Zersetzung allmälig dunkler färbte. Rowney *) bestimmte den Schmelzpunkt der Caprinsäure zu + 27° C., Görgey **) dagegen fand ihn, wie ich, bei + 30° C. liegend. Ueber den Siedepunkt der Caprinsäure sind meines Wissens frühere Angaben nicht vorhanden.

Ein näheres Studium der Caprylsäure lag nicht in meiner Absicht. Ich erhielt sie überhaupt nur in geringer Menge als eine zwischen 230 und 240° C. siedende Flüssigkeit, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrte und in ihren Eigenschaften mit den von Fischer ***) angegebenen übereinstimmte.

Aether der Caprinsäure.

Von den Aethern der Caprinsäure war bis nun nur das caprinsaure Aethyl bekannt, welches von Rowney, und übereinstimmend damit später von Fischer als eine bei 243° C. siedende Flüssigkeit von unangenehmem Obstgeruch beschrieben wurde.

Caprinsaures Methyl, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{19}O \\ CH_3 \end{matrix}\right\} O$. — Dasselbe wurde durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Auflösung von Caprinsäure in Methylalkohol bis zur Sättigung erhalten. Es wurde aus der Lösung durch Wasser abgeschieden, mittelst verdünnter Kalilauge von anhängender Säure befreit, mit Wasser gewaschen, durch kohlensaures Kalium entwässert und der Rectification unterworfen.

---

*) Diese Annalen LXXIX, 236.

**) Daselbst LXVI, 290.

***) a. a. O.

Die Destillation begann bei 210° C., die Temperatur stieg jedoch rasch auf 223° C., blieb zwischen 223 und 225° C. längere Zeit stationär, und stieg zuletzt, indem der letzte Rest überging, auf 230° C.

Der zweite Theil des zwischen 222 und 225° C. siedenden Aethers zeigte bei wiederholter Rectification den constanten Siedepunkt 223 bis 224°, und stellte so gereinigt eine farblose, angenehm nach Früchten riechende Flüssigkeit dar, die leichter als Wasser und darin unlöslich war, sich aber leicht in Alkohol und Aether löste. Mit wässeriger Kalilauge erhitzt zerfällt das caprinsaure Methyl in Methylalkohol und Caprinsäure.

Caprinsaures Amyl, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{19}O \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} O$. — Dieser Aether wurde analog dem vorigen durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Auflösung von Caprinsäure in überschüssigem Amylalkohol erhalten und durch Waschen mit viel Wasser, um den Amylalkohol zu entfernen, Schütteln mit verdünnter Kalilauge und schliefslich durch Rectification gereinigt.

Fast die ganze Flüssigkeit ging von 275 bis 290° C. unter partieller Zersetzung über, ohne einen constanten Siedepunkt zu zeigen. Ein solcher konnte auch durch wiederholtes Rectificiren nicht erzielt werden, was wohl darin seinen Grund haben mag, dafs mit einer geringen Menge Substanz gearbeitet wurde, so dafs durch die Abkühlung von den Gefäfswänden aus ein bemerklicher Einflufs auf den Stand des Quecksilbers im Thermometer sich geltend machte.

Das caprinsaure Amyl ist eine farblose Flüssigkeit von sehr schwachem Geruch, leichter als Wasser und darin unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether und mit stark rufsender Flamme brennend.

Der Caprinsäureamyläther ist jedenfalls in beträchtlicher Menge im ungarischen Weinfuselöl enthalten, da das aus den

Aethern derselben abgeschiedene Alkoholgemisch grofsentheils aus Amylalkohol besteht und aufser der Caprinsäure keine andere Säure in erheblicher Menge darin enthalten ist *).

$$Caprinon \begin{cases} C_9H_{19} \\ CO \\ C_9H_{19} \end{cases}.$$

Das bislang noch nicht dargestellte Caprinon oder Dinonylketon wird bei der trockenen Destillation des caprinsauren Kalks in reichlicher Menge, eben so aber auch als Nebenproduct bei der weiter unten zu beschreibenden Darstellung des *Methylnonylketons* erhalten. Das nach beiden Methoden dargestellte Keton wurde wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, bis es einen constanten Schmelzpunkt zeigte und dann der Analyse unterworfen.

I. 0,297 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff 0,873 Kohlensäure und 0,364 Wasser.

II. 0,362 Grm. in gleicher Weise verbrannt gaben 1,077 Kohlensäure und 0,445 Wasser.

Die Formel des Caprinons $C_{19}H_{38}O$ verlangt nachstehende, mit den gefundenen zusammengestellte Werthe:

---

*) Es lag nicht in der Absicht des Herrn Dr. Grimm, die Alkohole des ungarischen Weinfuselöls in den Kreis seiner Versuche zu ziehen. Dieser Aufgabe unterzogen sich die Herren Halenke und Kurtz in der Hoffnung, daraus Propyl- und Butylalkohol zu gewinnen. Bei den angewandten Mengen (es konnte das Alkoholgemisch aus etwa 30 Kilo Fuselöl zur Verwendung kommen) erwies sich diese Hoffnung jedoch trügerisch. Die zwischen 96 bis 120° übergehenden Partieen, wiederholten fractionirten Destillationen unterworfen, erwiesen sich zum gröfsten Theile als Gemenge von Wasser, Aethylalkohol und Amylalkohol. Wenn daher Propyl- und Butylalkohol in dem Weinfuselöl vorkommen, so sind sie darin jedenfalls in geringer Menge enthalten und können nur bei Anwendung sehr grofser Mengen nachgewiesen werden. Herr Trommsdorff erhielt aus 5000 Pfd. Kartoffelfuselöl nur 4 Pfd. eines Gemenges von Aethyl- und Butylalkohol. *G.-B.*

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{19}	228	80,85	80,16	80,11
H_{38}	38	13,47	13,61	13,65
O	16	5,68	—	—
	282	100,00.		

Das Caprinon stellt perlmutterglänzende weifse, sich wie Cholesterin anfühlende Krystallblättchen dar, welche leichter wie Wasser und darin unlöslich sind, sich in Aether und in kochendem Alkohol aber lösen. Aus der kochend bereiteten alkoholischen Lösung scheidet sich beim Erkalten derselben ein grofser Theil des Caprinons wieder ab. Rasch an der Luft erhitzt fängt es Feuer und brennt mit stark leuchtender, rufsender Flamme. Das Caprinon schmilzt bei + 58° C. und erstarrt wieder bei + 56° C. Es läfst sich wenigstens zum grofsen Theile unzersetzt destilliren; jedoch konnte der Siedepunkt nicht genau bestimmt werden, weil er über 350° C. liegt (berechnet 388° C.) und ein Instrument zur Messung höherer Temperaturen nicht zu Gebote stand.

Das Caprinon zeichnet sich durch grofse Beständigkeit aus; so konnte es mit einem Oxydationsgemische von 8 Theilen chromsaurem Kalium, 3 Theilen Schwefelsäure und 10 Theilen Wasser mehrere Stunden lang gekocht werden, ohne eine merkliche Veränderung zu erleiden. Eben so verhält es sich gegen verdünnte Salpetersäure; concentrirte Salpetersäure jedoch wirkt beim Erhitzen sehr heftig ein; es findet reichliche Entwickelung von Untersalpetersäure statt, und neben anderen Producten, die wahrscheinlich Nitrokörper sind, bilden sich Caprinsäure und wahrscheinlich auch Caprylsäure.

0,067 Grm. des aus Alkohol umkrystallisirten Barytsalzes der auf diese Weise erhaltenen Säuren gaben 0,033 $BaSO_4$, entsprechend 28,82 pC. Ba, während sich für caprinsaures Baryum 28,6 pC. Baryum berechnen.

Die Mutterlauge der Krystallisation des caprinsauren Baryums enthielt jedenfalls noch caprylsaures Baryum, welches aber, da eine Reinigung desselben bei der geringen Menge nicht auszuführen war, der Analyse nicht mit Aussicht auf einigen Erfolg unterworfen werden konnte.

Caprinylchlorür, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{19}O \\ Cl \end{matrix}\right\}$.

Die Darstellung des Caprinylchlorürs wurde nach den drei üblichen Methoden versucht: durch Einwirkung von Phosphorchlorür und Phosphorchlorid auf Caprinsäure, und von Phosphoroxychlorid auf caprinsauren Baryt. Von diesen drei Methoden konnte aber nur die hier als zweite aufgeführte als brauchbar erkannt werden. Die Anwendung von Phosphorchlorür lieferte allerdings die reichste Ausbeute und gestattete im Allgemeinen leichte Ausführung; aber der bedeutende Gehalt des Destillats an Phosphor, der bei der leichten Zersetzbarkeit des Caprinylchlorürs nicht zu entfernen war, machte diese Methode unstatthaft. Die zuletzt genannte Methode hat den Nachtheil, dafs sie bei dem hohen Molecalargewicht der Caprinsäure eine sehr grofse Quantität caprinsauren Salzes auf eine verhältnifsmäfsig sehr geringe Menge Phosphoroxychlorid verlangt, so dafs nur ein Theil des Salzes mit letzterem in Berührung kommt und einwirken kann.

Zur Bereitung des Caprinylchlorürs aus Caprinsäure und Phosphorchlorid werden 6 Gewichtstheile des letzteren allmälig in kleinen Portionen zu 5 Gewichtstheilen Caprinsäure gebracht, welche in einer tubulirten Retorte bis zum beginnenden Schmelzen erwärmt worden war. Nach jedesmaligem Zusatz von Phosphorchlorid trat eine heftige Reaction ein, die Mischung erhitzte sich stark, während Salzsäure und etwas Phosphoroxychlorid übergingen; die Temperatur stieg dabei rasch auf 200° C., wo eine weniger stark rauchende

Flüssigkeit, offenbar das Caprinylchlorür enthaltend und zuletzt, nachdem die Temperatur auf 300° C. gestiegen war, ein alsbald erstarrender Körper destillirten. Eine bedeutende Menge schwarzen Rückstandes liefs hier schon eine Zersetzung während der Destillation vermuthen, die denn in der That sehr beträchtlich war; denn bei einem Versuche, das Chlorür durch Rectification zu reinigen, wurde nur eine ganz geringe Quantität eines schwach stechend und unangenehm riechenden Körpers erhalten, der zwischen 200 und 220° C. destillirte, und seinem Siedepunkte nach das gesuchte Chlorür sein mufste. Jedenfalls aber war es noch nicht rein und möglicherweise mit Caprinsäureanhydrid gemengt, wie nachstehende Chlorbestimmung schliefsen läfst.

0,309 Grm. gaben mit chlorfreiem Aetzkalk 0,210 Chlorsilber = 0,0519 Cl und entsprechen 16,79 pC. Chlor, während die Berechnung für Caprinylchlorür 18,68 pC. verlangt.

Da die Unbeständigkeit des Caprinylchlorürs seine Reinigung durch fractionirte Destillation unmöglich machte, wurde dieselbe auf andere Weise versucht. Darauf fufsend, dafs die Chlorüre und Anhydride der höheren Glieder der Fettsäurereihe durch Wasser weniger rasch zersetzt werden, wie die niedrigeren, wurde von dem durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Caprinsäure erhaltenem Gemische das Phosphoroxychlorid abdestillirt und der erkaltete Rückstand mit ungefähr 4 Theilen Wasser zusammengebracht. Er sank sofort unter, ohne dafs eine Einwirkung beider Körper auf einander wahrgenommen werden konnte. Nach einmaligem Schütteln mit dem zugesetzten Waschwasser verschwand der stechende Geruch, den der Körper vorher zeigte, vollständig, und machte einem schwachen, nicht unangenehmen Platz, der aber beim Erwärmen eines schnell herausgenommenen Tropfens stark ekelerregend wurde. Während dieser Manipulationen jedoch, die möglichst rasch ausgeführt wurden,

begann die Einwirkung des Wassers, die sich zunächst durch Entweichen von Salzsäuredämpfen bemerklich machte, und in wenig Augenblicken so heftig wurde, dafs ein Theil der Flüssigkeit aus dem Gefäfse herausgeschleudert wurde. Schliefslich blieb eine auf der Oberfläche des Wassers schwimmende ölige Flüssigkeit zurück, die beim Erkalten erstarrte und grofsentheils aus Caprinsäure bestand.

Nach allen Beobachtungen, die ich über Caprinylchlorür machen konnte, erscheint dasselbe als eine schwach aromatische, nicht stechend riechende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist, über 200° C. siedet, und sich mit Wasser sehr bald unter starker Erhitzung in Caprinsäure und Salzsäure umsetzt. Alkohol wirkt ebenfalls heftig darauf ein; wahrscheinlich entsteht dabei caprinsaures Aethyl, dessen Geruch beim Schütteln des Productes der Reaction mit verdünnter Kalilauge leicht wahrgenommen werden kann.

Versuche, *Caprinsäureanhydrid* darzustellen, blieben ohne entscheidenden Erfolg. In dem über 300° C. siedenden Antheile des Productes der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Caprinsäure war seine Gegenwart vorauszusetzen. In der That erhielt ich eine weifse krystallinische, bei + 56° C. schmelzende Masse, die sich aus ihrer Lösung in heifsem Alkohol beim Erkalten in schönen weifsen Blättchen ausschied. Es gingen ihr aber alle characteristischen Merkmale eines Anhydrids ab. Weder kochendes Wasser, noch mäfsig verdünnte Kalilauge wirkten merklich darauf ein. Ihre Menge war überdiefs zu gering, um sie genauer zu studiren.

III. Synthese des Rautenöls;

von *E. v. Gorup-Besanez* und *F. Grimm*.

Die reichlichen Mengen von Caprinsäure, welche einer von uns aus dem ungarischen Weinfuselöl erhalten hatte, setzten uns in den Stand, Versuche zur Entscheidung der Frage über die Constitution des Rautenöls anzustellen. Diese Versuche führten zur synthetischen Darstellung des Rautenöls, über welche wir in einer vorläufigen Mittheilung an die deutsche chemische Gesellschaft bereits unter dem 13. Juni berichteten *).

Seither aber sind von Giesecke und Fittig **) Beobachtungen veröffentlicht, welche vor Kenntnifsnahme unserer Mittheilung angestellt waren und zu Resultaten führten, welche von einem anderen, als dem von uns gewählten Gesichtspunkte aus, nicht nur die zuerst von Strecker gegebene Auffassung des Rautenöls als eines gemischten Ketones, als *Nonylmethylketon* oder *Caprinylmethylür*, bestätigen, sondern auch das einzige Bedenken, welches dieser Auffassung auch *nach* unseren Beobachtungen im Wege stand, beseitigen.

Da nun die Angaben von Giesecke und Fittig, obgleich in allen wesentlichen Punkten mit unseren Beobachtungen übereinstimmend, doch in einem Punkte davon abweichen, und wir in der Lage sind, die Gründe hierfür anzugeben, da anderseits unsere erste Mittheilung nur als eine vorläufige zu betrachten war und die analytischen Daten nicht enthielt; so dürfte es gerechtfertigt erscheinen, hier an dieser Stelle eine ausführlichere Mittheilung unserer Beobachtungen mit den analytischen Daten zu geben.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1870, X, 518.

**) Zeitschrift für Chemie XIII, 428.

Durch die bisherigen Versuche war ein voller Beweis für die Richtigkeit der von Strecker adoptirten Formel des Rautenöls $\begin{cases} C_9H_{19} \\ CO \\ CH_3 \end{cases}$ nicht erbracht. Ein solcher war aber geliefert, wenn es gelang, das Rautenöl künstlich und synthetisch mittelst einer jener Methoden darzustellen, welche Freund, Williams und Friedel zur Synthese gewisser Ketone mit so schönem Erfolge in Anwendung brachten. Wenn nämlich das gereinigte Rautenöl wirklich Caprinylmethylür (Nonylmethylketon) ist, oder dieses Keton als Hauptbestandtheil enthält; so konnte erwartet werden, dafs man es bei der trockenen Destillation eines Gemenges gleicher Molecule caprinsauren und essigsauren Kalks erhalten werde, nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_9H_{19}CO \\ Ca'' \\ C_9H_{19}CO \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} CH_3CO \\ Ca'' \\ CH_3CO \end{matrix}\right\} O_2 = 2\begin{cases} C_9H_{19} \\ CO \\ CH_3 \end{cases} + 2\,(CaCO_3).$$

Zur experimentellen Prüfung dieser Supposition wurde in nachstehender Weise verfahren.

Nicht zu grofse Quantitäten (300 bis 500 Grm.) eines möglichst innigen Gemenges von chemisch-reinem caprinsaurem und essigsaurem Kalk zu gleichen Moleculen wurden aus mit Thon beschlagenen Glasretorten der Destillation unterworfen. Die Mischung schmolz bald, blähte sich auf, schwärzte sich, und es ging zuerst eine acetonartig riechende Flüssigkeit, später aber ein schon im Retortenhalse erstarrendes Oel über. Durch fractionirte Destillation des Uebergegangenen wurde erhalten:

1) Ein unter 200° C. siedendes Liquidum.

2) Eine von 210 bis 245° C. übergehende Flüssigkeit.

3) Ein erst über 300° C. siedender fester Körper (Caprinon).

Da der von 210 bis 245° C. übergegangene Antheil das Caprinylmethylür, wenn es überhaupt gebildet war, enthalten mufste; so versuchten wir dasselbe zunächst durch Schütteln mit einer concentrirten Lösung von doppelt-schwefligsaurem Natrium in die schwefligsaure Doppelverbindung überzuführen und von den sonstigen etwaigen Bestandtheilen des Destillats zu trennen. In Uebereinstimmung aber mit den seither veröffentlichten Beobachtungen von Giesecke und Fittig fanden wir bald, dafs auf diesem Wege das gewünschte Ziel nicht zu erreichen sei. Wir erhielten auf diese Weise eine nahezu feste Masse, welche sich nur schlecht abpressen liefs. Nicht glücklicher waren wir, als wir das Destillat mit doppelt-schwefligsaurem Kalium und doppelt-schwefligsaurem Ammonium schüttelten; dagegen erhielten wir die schwefligsaure Ammoniak-Doppelverbindung sehr leicht und völlig rein, indem wir in die mit Ammoniak versetzte alkoholische Lösung des zwischen 210 und 245° C. Uebergegangenen schwefligsaures Gas bis zur Sättigung einleiteten. Die Lösung erwärmte sich dabei und beim Erkalten krystallisirte die Doppelverbindung in schönen perlmutterglänzenden weifsen Krystallblättchen aus. Dieselben liefsen sich ohne Schwierigkeit aus kochendem Alkohol umkrystallisiren, und waren, wie nachstehende, mit der im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrockneten Substanz vorgenommene Schwefelbestimmungen ergaben, in der That *schwefligsaures Caprinylmethylür-Ammoniak.*

I. 0,4033 Grm. gaben 0,3403 schwefelsaures Baryum = 0,04673 S = 11,58 pC.

II. 0,5125 Grm. gaben 0,4083 schwefelsaures Baryum = 0,05623 S = 11,10 pC.

III. 0,1625 Grm. gaben 0,134 schwefelsaures Baryum = 0,0184 S = 11,32 pC.

IV. 0,3472 Grm. gaben 0,291 schwefelsaures Baryum = 0,0401 S = 11,54 pC.

Diese Zahlen entsprechen der Formel

$$C_{11}H_{22}O.NH_4SO_3 + H_2O_2$$

wie nachstehende Zusammenstellungen zeigen:

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{11}	132	46,15	—	—	—	—
H_{28}	28	9,79	—	—	—	—
O_5	80	27,98	—	—	—	—
N	14	4,89	—	—	—	—
S	32	11,19	11,58	11,10	11,32	11,54
	286	100,00.				

Das schwefligsaure Caprinylmethylür-Ammoniak stellt blendend weifse, sich etwas fettig anfühlende geruchlose perlmutterglänzende Krystallblättchen dar, welche sich unter dem Mikroscop als durchsichtige, rhombische, dem Cholesterin nicht unähnliche, nur länger gestreckte Tafeln erweisen. Es ist luftbeständig, zersetzt sich aber schon bei gelindem Erwärmen, wobei sich der Geruch nach Rautenöl bemerklich macht. Rasch erhitzt schmilzt es, bräunt sich und verbrennt ohne Rückstand. Kaltes Wasser löst es, wenngleich langsam, zur klaren Flüssigkeit; wird dagegen die wässerige Lösung gekocht, so trübt sie sich und es scheiden sich Oeltröpfchen aus. In kochendem Alkohol ist es löslich, fällt aber beim Erkalten der Lösung in Krystallblättchen heraus. Von Aether dagegen wird es kaum gelöst. Verdünnte caustische, so wie kohlensaure Alkalien scheiden daraus bei gelindem Erwärmen alsbald Caprinylmethylür aus.

Zur Darstellung des letzteren wurde die Doppelverbindung in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Natron erwärmt. Das Caprinylmethylür schied sich alsbald ölig an der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Es wurde, nachdem sich die darunter stehende Flüssigkeit geklärt hatte, mittelst der Pipette abgehoben, durch kohlensaures Kalium sorgfältig entwässert und hierauf der Destillation unterworfen. Das Thermometer

stieg, ohne dafs etwas überging, rasch auf 223° C., blieb dann bei 224° C. stationär, und es ging bei dieser Temperatur das Oel vollständig über.

Die Analyse desselben lieferte nachstehende Werthe:

I. 0,2715 Grm. Substanz mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt gaben 0,7715 Kohlensäure und 0,323 Wasser.

II. 0,123 Grm. in gleicher Weise verbrannt lieferten 0,352 Kohlensäure und 0,144 Wasser.

Diese Zahlen führen zur Formel des Caprinylmethylürs $C_{11}H_{22}O$, wie nachstehende Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe ergiebt:

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{11}	132	77,64	77,49	78,00
H_{22}	22	12,94	13,21	13,06
O	16	9,42	—	—
	170	100,00.		

Das synthetisch gewonnene Caprinylmethylür stellte ein farbloses und sehr stark lichtbrechendes öliges Liquidum von eigenthümlichem, an den der Gartenraute erinnernden Geruch dar. Sein specifisches Gewicht betrug bei + 17,5° C. 0,8295. Bei einer Temperatur zwischen + 5 und + 6° C. erstarrte es zu einer Krystallmasse, welche erst zwischen + 15 und 16° C. wieder schmolz. Von Wasser wurde es nicht merklich gelöst, von Alkohol dagegen leicht aufgenommen. Bei der Destillation siedete es constant bei + 224° C.

Käufliches Rautenöl, aus einer sonst zuverlässigen Quelle bezogen, der Destillation unterworfen, liefs unter 200° C., bei etwa 160 bis 175° C., eine beträchtliche Menge Terpentinöl übergehen. Von 200 bis 245° C. dagegen ging ein Destillat über, welches im Wesentlichen aus Caprinylmethylür bestand. Es wurde in gleicher Weise, wie das synthetisch dargestellte, in die schwefligsaure Ammoniak-Doppelverbindung übergeführt, was eben so leicht gelang und die vollständige Ueber-

einstimmung der Eigenschaften beider constatirt. Die Analyse bestätigte die Identität.

I. 0,187 Grm. gaben 0,1515 schwefelsaures Baryum = 0,02086 S = 11,12 pC.

II. 0,394 Grm. gaben 0,3295 schwefelsaures Baryum = 0,04523 S = 11,47 pC.

III. 0,108 Grm. gaben 0,091 schwefelsaures Baryum = 0,01249 S = 11,49 pC.

IV. 0,4375 Grm. gaben 0,348 schwefelsaures Baryum = 0,04778 S = 10,92 pC.

V. 0,223 Grm. gaben mit Natronkalk verbrannt 0,169 Ammoniumplatinchlorid = 0,01059 N = 4,75 pC.

Alle diese Werthe führen zur Formel des schwefligsauren Caprinylmethylür-Ammoniaks :

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{11}	132	46,15	—	—	—	—
H_{28}	28	9,79	—	—	—	—
O_5	80	27,98	—	—	—	—
N	14	4,89	4,75	—	—	—
S	32	11,19	11,12	11,47	11,49	10,92
	286	100,00.				

Das aus der schwefligsauren Doppelverbindung des natürlichen Rautenöls abgeschiedene Caprinylmethylür stimmte in allen Punkten mit dem synthetisch dargestellten überein. Bei der Destillation ging es vollständig zwischen 224 und 225° C. über. Das spec. Gewicht betrug bei + 18,7° C. 0,8281. Auch Schmelz- und Erstarrungspunkt lagen innerhalb derselben Temperaturgrenzen.

Der Analyse unterworfen lieferte es folgende Werthe :

I. 0,209 Grm. Substanz mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt lieferten 0,591 Kohlensäure und 0,246 Wasser.

II. 0,257 Grm. gaben in gleicher Weise verbrannt 0,728 Kohlensäure und 0,3005 Wasser.

III. 0,3275 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,922 Kohlensäure und 0,391 Wasser.

	Berechnet		Gefunden I.	II.	III.
C_{11}	132	77,64	77,13	77,25	76,80
H_{22}	22	12,94	13,08	12,99	13,26
O	16	9,42	—	—	—
	170	100,00.			

Der etwas zu niedrig gefundene Kohlenstoff der Analyse III. dürfte in einer nicht ganz vollständigen Verbrennung seinen Grund haben, erscheint übrigens nach den von Giesecke und Fittig erlangten Resultaten bedeutungslos.

Harbordt*) machte gegen die Auffassung des Rautenöls als eines Aldehyds geltend, dafs dasselbe bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln, als welche er dichromsaures Kalium und Schwefelsäure, so wie verdünnte Salpetersäure anführt, nicht, wie diefs für Aldehyde characteristisch sei, eine Säure mit einer gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen, sondern Caprinsäure liefere. Konnte dieser Befund gegen die Aldehydnatur des Rautenöls mit Recht geltend gemacht werden, so konnte er andererseits von denjenigen Chemikern, welche das sogenannte Popoff'sche Oxydationsgesetz der Ketone **) als ein unumstöfslich festgestelltes zu betrachten geneigt sind, als ein Gegenbeweis der Auffassung desselben als Caprinylmethylür angesehen werden. Seit aber Giesecke und Fittig gezeigt haben, dafs die Angabe Harbordt's nicht richtig sei und das gereinigte Rautenöl bei der Oxydation mit dichromsaurem Kalium und Schwefelsäure in der That die nach dem Popoff'schen Gesetze zu erwartenden zwei Säuren, nämlich *Pelargonsäure* und *Essigsäure*, liefere, mufs auch dieses letzte Bedenken schwinden.

*) Diese Annalen CXXIII, 293.

**) Zeitschrift für Chemie XI, 619.

IV. Kleinere Mittheilungen.

1) Beiträge zur Kenntnifs der Cholsäure.

1) *Einwirkung von Phosphorchlorür auf Cholsäure*, $C_{24}H_{40}O_5$. — Trägt man gepulverte Cholsäure in Phosphorchlorür ein, so findet eine von mäfsiger Wärmeentwickelung begleitete Reaction statt; es entweicht reichlich Chlorwasserstoff, die Cholsäure löst sich allmälig auf und nach Beendigung der Einwirkung fällt beim Vermischen der dicklichen Flüssigkeit mit Wasser eine weifse harzartige Masse heraus. Mit Wasser zum Kochen erhitzt schmilzt dieselbe und entwickelt einen unangenehmen, einigermafsen an den des Phosphorwasserstoffs erinnernden Geruch. Beim Erkalten erstarrt sie zu einem grauweifsen, leicht zerreiblichen Klumpen.

Zur Reinigung wurde das Product der Einwirkung mit erneuertem Wasser so lange ausgekocht, als das letztere noch saure Reaction annahm, dann in der Wärme in kohlensaurem Natron gelöst; es fand dabei starkes Aufbrausen statt und gleichzeitig entwickelte sich abermals ein an Phosphorwasserstoff erinnernder Geruch. Aus der schwach gelb gefärbten filtrirten Lösung fiel beim Uebersättigen mit Salzsäure ein weifser körniger Niederschlag heraus; derselbe, durch wiederholtes Lösen in Soda und Fällen mit Salzsäure so wie durch Behandlung mit Aether weiter gereinigt, erwies sich *als eine eigenthümliche phosphorhaltige Säure.* Getrocknet stellte dieselbe ein weifses stäubendes Pulver dar, welches unter dem Mikroscop die Gestalt feiner, stark lichtbrechender Körnchen, aber keine Andeutung von Krystallisation zeigte. Sie schmeckte nur ganz schwach bitterlich, war geruchlos, unlöslich in kaltem und kochendem Wasser, löslich in Alkohol und Chloroform, nur wenig löslich in Aether. Beim Erhitzen

auf Platinblech schmolz sie, bräunte sich, fing Feuer und verbrannte unter Ausstofsung dicker weifser Dämpfe mit grünlicher Flamme. Es blieb eine schwer verbrennliche, von Phosphorsäure stark sauer reagirende Kohle zurück. Mit Zucker und Schwefelsäure gab sie die Pettenkofer'sche Gallenreaction.

Mehrere Analysen der von verschiedenen Bereitungen herrührenden Säure gaben Zahlen, die der empirischen Formel $C_{72}H_{114}P_2O_{15}$ annähernd entsprechen. Wäre diese Formel die richtige, so könnte die Einwirkung nach folgender Formelgleichung verlaufen :

$$3\,(C_{24}H_{40}O_5) + 2\,PCl_3 = C_{72}H_{114}P_2O_{15} + 6\,HCl.$$

Leider aber bieten die Eigenschaften der Säure keinerlei Garantie für ihre Reinheit dar. Eben so wenig, als es gelang, die Säure selbst krystallisirt zu erhalten, gelang die Darstellung krystallisirbarer Salze. Die in Wasser löslichen Alkalisalze scheinen während des Abdampfens partielle Zersetzung zu erleiden und hinterlassen harzige gelbgefärbte Rückstände, welche vollkommen amorph erschienen und bei der Analyse keine brauchbaren Zahlen lieferten. Die Salze der Säure mit schweren Metalloxyden sind amorphe Niederschläge und meist basische Salze; auch diese erwiesen sich zur Moleculargewichtsbestimmung der Säure ungeeignet.

Unter diesen Umständen verzichtete ich auf eine weitere Verfolgung des Gegenstandes, der bei dem Interesse, welches die natürlichen phosphorhaltigen Verbindungen der thierischen Organismen in hohem Grade beanspruchen, bei günstigerer Sachlage des Verlockenden genug hatte. Ich möchte an dieser Stelle darauf aufmerksam machen, dafs die bis nun bekannten phosphorhaltigen Bestandtheile des Gehirns und Nervenmarks ausnahmslos durch ungewöhnlich hohe Moleculargewichte ausgezeichnet sind. Es scheint, dafs mit dem Eintritt des drei- oder fünfwerthig fungirenden Phos-

phors mehrere Molecule phosphorfreier Verbindungen zu condensirten phosphorhaltigen Moleculen verankert werden können.

Auch will ich schliefslich erwähnen, dafs man auch bei der Behandlung von *Cholesterin* mit *Phosphorchlorür* phosphorhaltige *neutrale*, leider schwer zu reinigende Körper erhält, die ähnlich dem sogenannten *Myelin* Virchow's die Eigenschaft besitzen, mit Wasser stärkmehlartig aufzuquellen.

2) *Einwirkung von schmelzendem Aetzkali auf Cholsäure.* — Nach einer Angabe C. G. Lehmann's *) soll die Cholsäure bei der Behandlung mit schmelzendem Aetzkali *Palmitinsäure*, *Propionsäure*, *Essigsäure* und *Ameisensäure* liefern. Indem er hierauf als einer constatirten Thatsache, für welche man sich aber in der Literatur vergeblich nach einem Gewährsmann umsieht, fufst, folgert er auf eine nahe Beziehung der Cholsäure zur Oelsäure und gründet darauf eine Hypothese der Bildung der Gallensäuren im Organismus.

Die Darstellung einer gröfseren Menge Cholsäure, welche ursprünglich zu anderen Zwecken unternommen war, gab Gelegenheit, diese Angaben experimentell zu prüfen.

1 Theil Cholsäure und 3 Theile Aetzkali wurden mit wenig Wasser in einem geräumigen Silberkessel derart zum Schmelzen erhitzt, dafs in die Schale zunächst das Aetzkali gebracht und hierauf dasselbe mit wenig Wasser bis zur Lösung erhitzt wurde; erst dann wurde die Cholsäure in kleinen Partieen zugesetzt. Die Erscheinungen während dieser Operation waren ganz ähnlich denjenigen, welche Hlasiwetz und Barth gelegentlich ihrer Abhandlung über die Zersetzungsproducte einiger Harze durch schmelzendes Kali beschreiben. Die Masse begann bald zu schäumen, stiefs eigenthümlich aromatisch riechende Dämpfe aus und es ent-

*) Handbuch der physiologischen Chemie 1859, 69.

wickelte sich reichlich Wasserstoffgas. Die Operation wurde unterbrochen, als der Schaum begann zusammenzusinken, die erkaltete Masse mit Wasser behandelt, und endlich die filtrirte wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Auch nach längerem Stehen schied sich aufser Krystallen von schwefelsaurem Kali Nichts aus, was als Niederschlag fetter Säuren hätte gedeutet werden können. Die Lösung wurde daher der Destillation unterworfen. Das Destillat reagirte entschieden sauer und zeigte den unverkennbaren Geruch der flüchtigen Fettsäuren. Genau mit chemisch-reiner Soda neutralisirt und im Wasserbade abgedampft hinterliefs es einen Salzrückstand, der mit Schwefelsäure abermals der Destillation unterworfen wurde. Im Destillate wurden durch die Moleculargewichtsbestimmung des Silber- und Barytsalzes *Propionsäure* und *Essigsäure* nachgewiesen. Ameisensäure war darin nicht enthalten.

Der Rückstand von der ersten Destillation wurde so lange mit Aether ausgeschüttelt, als derselbe noch saure Reaction annahm; die ätherischen Auszüge wurden vereinigt und der Aether im Wasserbade abdestillirt. Im Rückstande konnte ebenfalls Propionsäure und etwas Essigsäure nachgewiesen werden, aber durchaus keine Palmitinsäure. Herr Dr. H. Rofshirt, der diese Versuche auf meine Veranlassung wiederholte, kam zu gleichen Ergebnissen. Er fand Propionsäure und Essigsäure zu annähernd gleichen Moleculen.

Uebereinstimmend fanden wir beide aufserdem, dafs ein grofser Theil der Cholsäure bei diesen Versuchen in ein amorphes braunes, beim Erkalten sprödes Harz von den Characteren des *Dyslysins* verwandelt wird, welches sich gegen chemische Agentien aufserordentlich indifferent verhält.

2) Eine vortheilhafte Darstellungsweise der Glycocholsäure.

Meinen Erfahrungen zufolge besitzt die nachstehend beschriebene Darstellungsweise der Glycocholsäure vor den von Strecker*) und von Hoppe-Seyler**) angegebenen, den Vorzug der gröfseren Sicherheit, der bequemeren Ausführung und der besseren Ausbeute.

Ochsengalle, so wie sie aus der Blase kommt, wird im Wasserbade bis nahe zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Weingeist von 90 pC. extrahirt, der Alkohol durch Verdunsten oder durch Destillation verjagt, und der nöthigenfalls mit Wasser noch verdünnte Rückstand mit Kalkmilch versetzt; man erwärmt gelinde, wobei sich der gröfste Theil des Pigmentes an Kalk gebunden niederschlägt, und filtrirt. Das meist nur schwach weingelb gefärbte Filtrat versetzt man nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure bis zur bleibenden Trübung (jeder Ueberschufs ist zu vermeiden) und läfst in der Ruhe stehen. Nach wenigen Stunden ist die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von Glycocholsäure erstarrt. Man wirft denselben auf ein Filter, filtrirt, am Besten unter Anwendung der Wasserluftpumpe, wascht mit kaltem Wasser aus und prefst die meist schon ganz farblose Säure zuerst zwischen Fliefspapier, dann mit einer Holzschraubenpresse aus. Zur weiteren Reinigung löst man die Säure in viel Kalkwasser auf, und versetzt wieder mit verdünnter Schwefelsäure bis zur bleibenden Trübung, wo dann die Glycocholsäure in blendend weifsen feinen Nadeln völlig rein herausfällt.

---

*) Lehrbuch der organischen Chemie, 5. Aufl., S. 815 und diese Annalen LXVII, 14.

**) Handbuch der physiologischen und pathologisch-chemischen Analyse, 3. Aufl., S. 159.

Hoppe-Seyler läfst die Säure zur Reinigung aus der alkoholischen Lösung durch Verdunsten derselben bei gewöhnlicher Temperatur umkrystallisiren. Auf diese Weise die Glycocholsäure krystallisirt zu erhalten, wollte mir niemals gelingen. Sie blieb dann stets, wie auch Strecker gefunden, als harzige Masse zurück.

Bei der von mir angegebenen Darstellungsweise kommt es zuweilen vor, dafs sich nach dem Versetzen des Filtrats vom Kalkniederschlage mit verdünnter Schwefelsäure bis zur bleibenden Trübung, nach einigen Stunden eine ölige dickliche Masse am Boden des Gefäfses abgeschieden findet, während die darüber stehende Flüssigkeit sich allmälig klärt. Nach mehreren Tagen bis Wochen jedoch verwandelt sich diese Masse ebenfalls in Krystalle von Glycocholsäure. Es ist mir nicht gelungen, die Bedingungen zu ermitteln, von welchen diese Anomalie abhängt.

3) Ueber einen enormen Thongehalt einer menschlichen Lunge.

In den letzten Jahren wendet die pathologische Anatomie den sogenannten Inhalationskrankheiten und insbesondere den Gewebsveränderungen der Lunge, durch in selbe gelangende fremdartige Stoffe, wie Eisenoxyd, Kieselstaub u. s. w. eine besondere Aufmerksamkeit zu. In einem derartigen, von Prof. Zenker beschriebenen Falle, welcher eine besondere Bedeutung durch den Umstand erlangte, dafs durch sein gründliches Studium die Frage: ob staubförmige, in der Luft suspendirte Körper von den Luftwegen aus, in das Innere des Lungenparenchyms, d. h. nicht nur in die Höhle der Alveolen, sondern in deren Wand und in das interstitielle Gewebe einzudringen vermögen, — gegenüber bis dahin immer noch geltend gemachten Bedenken — zum endgültigen Abschlusse gebracht

wurde, fand ich bei der chemischen Untersuchung der Lunge des betreffenden Individuums, einer Arbeiterin in einer Fabrik, in welcher die zum Einlegen des feinen Blattgoldes bestimmten, durch Einreiben mit Englischroth roth gefärbten Büchelchen von Fliefspapier gefertigt werden, in 57 Grm. der Lunge, resp. in der salzsauren Lösung der Asche dieser Gewichtsmenge, 0,828 Grm. *Eisenoxyd.* 1000 Grm. dieser Lunge enthielten mithin 14,5 Grm. Eisenoxyd. Mit Berücksichtigung der absoluten Gewichtsverhältnisse der beiden Lungen und unter der Voraussetzung gleichmäfsiger Vertheilung *läfst sich der Gesammtgehalt beider Lungen an Eisenoxyd auf nicht weniger wie 21 bis 22 Grm. anschlagen.*

Ein kaum weniger interessanter Fall kam vor Kurzem zu meiner Kenntnifs; auch dieser wurde von Prof. Zenker studirt und mir die chemische Untersuchung überlassen. Es handelte sich hier um die Lunge eines Arbeiters in einer Ultramarinfabrik, der, wie das chemische Ergebnifs aufser Zweifel setzt, nicht dem Staube des Ultramarins selbst, sondern der zu seiner Bereitung dienenden Mischung ausgesetzt war.

Die chemische Untersuchung dieser Lunge ergab nämlich die Anwesenheit einer bedeutenden Menge von *kieselsaurer Thonerde*, *Quarzsand* und *mehr Eisenoxyd, wie normal.*

227 Grm. Lunge gaben 3,1935 kieselsaure Thonerde, 0,3298 Quarzsand und 0,329 Eisenoxyd.

Von dem in der Lunge enthaltenen Thone waren aufschliefsbar:

	a. durch Salzsäure	b. durch conc. Schwefelsäure
Thonerde . . .	1,460 Grm.	0,1369 Grm.
Kieselerde . . .	1,290 „	0,3066 „
	2,750 Grm.	0,4435 Grm.

Für 1000 Theile Lunge berechnen sich demnach an Thonerde, Kieselerde und Sand 19,91 Grm. Nimmt man das Gesammtgewicht beider Lungen in runder Zahl zu 1500 Grm. und gleichartige Vertheilung des Inhalationsstaubes in denselben an, *so beträgt die darin enthaltene Menge von Thon und Sand 29,86 Grm.*

Bei der Behandlung der Lunge mit rauchender Salpetersäure gab sich nach Zerstörung der organischen Substanz ein sehr fein suspendirter schwarzer Körper zu erkennen, der sich bei näherer Untersuchung als *Kohle* auswies.

4) Zur Warnung.

Die schweren Unglücksfälle, welche in den letzten Jahren durch *Nitroglycerin* veranlafst wurden, sind noch in Jedermanns Gedächtnifs. Wenn aber die Gefährlichkeit dieses explosiven Körpers als allgemein bekannt vorausgesetzt werden darf, so sucht man doch anderseits vergeblich nach Angaben über die furchtbaren Wirkungen, *welche auch sehr kleine Mengen Nitroglycerin unter gewissen Verhältnissen veranlassen können*, und welche diesen Körper viel gefährlicher erscheinen lassen, wie den in den Lehrbüchern so sehr betonten Chlorstickstoff.

Zur Warnung theile ich nachstehenden, in meinem Laboratorium vorgekommenen Fall einer Nitroglycerinexplosion mit: Einer der Practicanten stellte eine kleine Quantität Nitroglycerin nach der bekannten Methode dar, und constatirte mehrere der in den Lehrbüchern angegebenen Eigenthümlichkeiten desselben. So wurde bestätigt gefunden, dafs das Nitroglycerin, in dünner Schicht flach ausgegossen, sich nur schwierig entzünden läfst und wie Schiefspulver theilweise abbrennt. Etwas davon in einer Porcellanschale erwärmt und mit einem brennenden Holzspahn berührt, brannte

ebenfalls nur mit prasselndem Geräusch ab. Dadurch zuversichtlich gemacht verfiel der Practicant (ich hatte eben das Local verlassen) auf den Gedanken, etwa 10 Tropfen des Präparats in einem schmiedeeisernen Kesselchen, wie selbe als Sandbäder verwendet werden, durch eine untergestellte grofse Gasflamme rasch zu erhitzen. Zuerst liefs sich prasselndes Geräusch vernehmen, gleich darauf aber erfolgte eine furchtbare Detonation. Als ich auf den Knall sofort in das Laboratorium eilte, bot sich mir folgender Anblick dar.

Sämmtliche 46 Fensterscheiben eines geschlossenen Arbeitsraumes, in welchem der Versuch angestellt wurde, waren zertrümmert; kaum fand sich ein gröfseres Stück Glasscherben vor, wie eine Erbse. Das eiserne Kesselchen war zerrissen und ein Theil desselben durch die Fenster des benachbarten Arbeitsraumes förmlich geschossen und einige Fufs davon liegend; der andere Theil war dütenförmig zusammengedreht. Der eiserne starke Träger des Bunsen'schen Lampenstativs war rechtwinkelig abgebogen und zur Hälfte scharf durchgeschnitten, der obere Theil endlich des Bunsen'schen Brenners ebenfalls zerrissen und wie ein Strohhalm ausgefalzt. Von drei anwesenden Personen erhielt durch einen glücklichen Zufall nur die unmittelbar vor dem Arbeitsraume stehende eine leichte Verletzung durch Glasscherben, während die übrigen, aber ebenfalls in unmittelbarer Nähe befindlichen, mit heiler Haut davon kamen.

Offenbar war hier der Fall eingetreten, den E. Kopp als eine Bedingung der Explosion in seiner Mittheilung in den Compt. rend. LXIII, 189 mit folgenden Worten beschreibt:

Läfst man einen Tropfen Nitroglycerin auf eine mäfsig heifse Gufseisenplatte fallen, so verflüchtigt er sich ruhig; ist die Platte rothglühend, so entzündet sich der Tropfen unmittelbar und brennt eben so wie ein Pulverkorn ohne

Geräusch ab. *Wenn dagegen die Platte nicht rothglühend, indessen doch so heifs ist, dafs das Nitroglycerin sofort ins Kochen kommt, so zersetzt sich der Tropfen unter Detonation.*

Erlangen im November 1870.

Untersuchungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Halle.

52) Ein Zink-Calcium-Doppelsalz der Aethylenmilchsäure als Mittel zur Reindarstellung dieser Säure;

von *W. Heintz.*

Bei der Zersetzung der Aethylenjodpropionsäure durch Kochen mit Silberoxyd und Umwandlung der entstandenen Säure in Zinksalz ist von Socoloff*) ein schwerer lösliches Zinksalz in kleiner Menge beobachtet worden, dessen Natur er nicht weiter ermittelt hat, welches er aber für hydracrylsaures Zink hält**). Seitdem Wislicenus***) nachgewiesen hat, dafs eine Hydracrylsäure im Beilsteinschen †) Sinne nicht existirt, dafs vielmehr das Product, welches Beilstein dafür gehalten hat, ein Gemisch gewesen ist, war es nicht ohne Interesse, die Natur der darin enthaltenen Säure zu ermitteln.

) Diese Annalen CL, 171.

**) Ebendaselbst S. 173*.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft III, 809*.

†) Diese Annalen CXXII, 369*.

Bei meinen Untersuchungen über die Zersetzungsproducte der Aethylen-Jodpropionsäure durch Kochen mit Kalkmilch erhielt ich von jenem Körper bei Umwandlung des Kalksalzes in Zinksalz eine freilich nur sehr kleine Menge, nämlich nicht ganz 0,2 Grm. der reinen Krystalle. Trotzdem ist es mir gelungen, die Natur derselben vollkommen sicher festzustellen.

Die Elementaranalyse der bei selbst 140° C. nicht an Gewicht verlierenden Krystalle ergab zunächst folgende Zahlen.

0,1538 Grm. gaben 0,1613 Kohlensäure, 0,0629 Wasser, und im Schiffchen blieben 0,0588.

Der Umstand, dafs dieser Glührückstand während er glühte nicht gelb gefärbt war, liefs mich Kalk darin vermuthen, und ein quantitativer Versuch mit einigen Decigrammen des Salzes ergab in der That neben Zink auch die Gegenwart von Kalk.

Um daher die Gesammtkohlensäure zu ermitteln brachte ich den Rückstand vom Schiffchen in einen Tiegel und bestimmte die Menge der durch Glühen im Gebläse noch austreibbaren Kohlensäure. Es blieben 0,0455 Grm. Rückstand, also wurden noch 0,0133 Kohlensäure erhalten. Nimmt man nun an, das analysirte Salz sei ein Doppelsalz, in welchem beide Metalle zu äquivalenten Mengen enthalten sind, so ergiebt sich aus den obigen Resultaten folgende Zusammensetzung:

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	30,96	30,24	12 C
Wasserstoff	4,55	4,34	20 H
Zink	14,04	14,19	1 Zn
Calcium	8,64	8,68	1 Ca
Sauerstoff	41,81	41,65	12 O
	100,00	100,00.	

Leider machte ein zufälliger Umstand die Bestimmung des Zinkoxyd- und Kalkgehaltes des Glührückstandes un-

möglich, und so fehlt für die Richtigkeit der obigen Annahme immer noch der endgültige Beweis.

Es ist mir aber gelungen, denselben in einer anderen Weise beizubringen.

Bekanntlich ist sowohl das Kalk- wie das Zinksalz der Aethylenmilchsäure aufserordentlich leicht in Wasser löslich. Mischt man aber concentrirte Lösungen annähernd äquivalenter Mengen beider Salze, so entsteht je nach dem Grade der Concentration nach längerer oder kürzerer Zeit ein krystallinischer Niederschlag, und dieser Niederschlag enthält sowohl Kalk als Zink. Deutliche Krystalle erhält man, wenn man den Niederschlag in möglichst wenig Wasser heifs löst und die Lösung über Schwefelsäure verdunsten läfst. Durch Abkühlen einer kochend heifs gesättigten Lösung kann der Körper nicht wohl unkrystallisirt werden, weil er in der Kochhitze nur wenig löslicher ist, als in der Kälte. Diese Krystalle sind von denen nicht zu unterscheiden, deren Analyse oben angeführt ist. Sie zeigen sich wie jene wasserfrei, und die Analyse ergab, dafs darin in der That äquivalente Mengen Zink und Calcium enthalten sind.

0,3460 Grm. verloren bei 140° C. nicht an Gewicht, hinterliefsen stark geglüht 0,1026 Rückstand, und dieser Rückstand, der sich ohne jedes Brausen in Salzsäure löste, enthielt 0,0430 Kalk, welcher aus der ammoniakalischen Lösung durch oxalsaures Kali gefällt worden war. Der geglühte Kalk war allerdings nicht ganz frei von Zink, obgleich, um dessen Mitfällung zu hindern, vor Zusatz des oxalsauren Salzes ein bedeutender Ueberschufs von Ammoniak hinzugefügt, und während des Stehenlassens, Filtrirens und Auswaschens (wobei wieder ammoniakhaltiges Wasser verwendet wurde) die Verdunstung desselben möglichst verhindert worden war. Indessen erzeugte Schwefelammonium in der ammoniakalisch gemachten salzsauren Lösung des gewogenen

Kalks nur eine kaum merkbare Trübung, welche nach längerer Zeit sich zu einigen wenigen Flocken ansammelte, die auf keinen Fall mehr als einem Milligramm Zinkoxyd entsprechen konnten.

Berücksichtigt man diese geringe Verunreinigung nicht, so folgt aus dem Versuch ein Gehalt von 13,82 pC. Zink und von 8,88 pC. Calcium.

Hiernach unterliegt es keinem Zweifel mehr, dafs das untersuchte Salz ein wasserfreies Doppelsalz von äthylenmilchsaurem Zink mit äthylenmilchsaurem Kalk ist.

Auf die Existenz dieses verhältnifsmäfsig schwerlöslichen Doppelsalzes kann eine Methode zur Reindarstellung der Aethylenmilchsäure gegründet worden, und zwar in folgender Weise. Die unreine freie Säure wird in zwei gleiche Theile getheilt. Der eine wird mit Kalk, der andere mit Zinkoxyd gesättigt und beide Lösungen vermischt. Sind die Lösungen concentrirt genug, so fällt schon ein Theil des Doppelsalzes nieder. Durch Verdunsten der Mutterlauge erhält man noch mehr davon. Das gut gewaschene, eventuell umkrystallisirte Salz kann durch Schwefelwasserstoff vom Zink, durch die genau abgewogene Menge Oxalsäure von der Kalkerde befreit werden. Diese Methode hat mir gedient, aus einem unreinen Kalksalz der Aethylenmilchsäure, welches weder aus der wässerigen noch selbst aus der alkoholischen Lösung in Krystalle überzuführen gelang, reine Aethylenmilchsäure in reichlicher Menge zu gewinnen.

Schliefslich mögen noch einige Bemerkungen über die Eigenschaften des äthylenmilchsauren Zink-Calciums Platz finden.

Die Krystalle desselben sind immer sehr klein, mag man sie durch Verdunsten der Lösung im Vacuum oder im Wasserbade sich bilden lassen. Sie sind in kochendem Wasser nur wenig löslicher als in kaltem und bedürfen 11,5 Theile

Wasser von 15° C. zur Lösung. In Aether und selbst in Alkohol sind sie auch in der Kochhitze gänzlich unlöslich. Beim Erhitzen entwickeln sie anfänglich weifse Dämpfe von stechend saurem Geruch, während sie ohne wesentliche Farbenänderung nicht eigentlich schmelzen, sondern zusammensintern. Bei Verstärkung der Hitze tritt Gelb-, Braun-, Schwarz-Färbung ein unter Entwickelung von leicht entzündlichen, leuchtend brennenden Dämpfen. Endlich verbrennt auch die Kohle, und ein bei lebhafter Glühhitze gelbes, in der Kälte farbloses Gemisch von Zink- und Calciumoxyd bleibt zurück.

Halle, den 8. December 1870.

---

53) Ueber die Producte der Zersetzung der Aethylidenchlor- und der Aethylenjodpropionsäure beim Kochen mit Kalkmilch;

von *Demselben.*

Am Schlufs meiner Abhandlung über die Einwirkung des Ammoniaks auf α Chlor- und β Jodpropionsäure *) habe ich es als wahrscheinlich bezeichnet, dafs zwar die Aethylenhaloïdpropionsäuren beim Kochen mit fixen Basen neben Aethylenmilchsäure eine der Diglycolsäure entsprechende Dimilchsäure liefern werden, nicht aber die Aethylenhaloïdpropionsäuren. Im Folgenden sollen die Resultate der dort nach dieser Richtung in Aussicht gestellten Versuche beschrieben werden.

) Diese Annalen CLVI, 25.

Zersetzung der Aethylidenchlorpropionsäure.

Wird Aethylidenchlorpropionsäure mit etwas überschüssiger Kalkmilch so lange gekocht, bis eine mit Salpetersäure angesäuerte und mit salpetersaurem Silber von allem Chlor befreite Probe der Flüssigkeit, nach Entfernung des Silbers durch Schwefelwasserstoff mit Ammoniak einige Zeit gekocht, auf Zusatz von Salpetersäure und von salpetersaurem Silber keinen Niederschlag mehr giebt, so liefert die vom Chlor durch Silberoxyd, vom Silber durch Schwefelwasserstoff, vom überschüssigen Kalk durch Kohlensäure befreite, angemessen concentrirte Flüssigkeit beim Erkalten eine reichliche Krystallisation von milchsaurem Kalk, und diefs wiederholt sich beim Verdunsten der Lösung mehrmals.

Die zuerst angeschossenen Krystalle besafsen alle Eigenschaften dieses Salzes, sowie auch seine Zusammensetzung.

0,3364 Grm. der lufttrockenen Substanz verloren bei 100 bis 105° 0,0962 Wasser und hinterliefsen geglüht 0,0617 Kalk, entsprechend 28,60 pC. Wasser und 25,68 pC. Kalk (letzteren im wasserfreien Salze); (berechnet 29,2 pC. und 25,7 pC.).

Zuletzt blieb ein Rückstand, welcher nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Es fand sich indessen, dafs darin noch eine merkliche Menge Chlorcalcium enthalten war. Offenbar war die Chlorpropionsäure noch nicht anhaltend genug mit Kalkmilch gekocht worden, also zum kleinen Theil noch unzersetzt geblieben. Bei dem vielfachen Abdampfen der Lösung war dann noch etwas Chlorcalcium und freie Milchsäure entstanden, deren Anwesenheit die Krystallisation eines kleinen Theils des milchsauren Kalks verhinderte.

In der That: nach nochmaliger Entfernung des Chlors durch schwefelsaures Silberoxyd u. s. w. konnte von Neuem milchsaurer Kalk mit allen seinen Eigenschaften abgeschieden werden.

Von Neuem aber blieb eine nicht krystallisirende Mutterlauge, welche aber auch wieder Chlorcalcium enthielt.

Dieselbe Operation wurde daher noch einmal wiederholt. Aber auch diesmal wieder blieb eine freilich nur äufserst kleine, etwa 0,1 bis 0,2 Grm. betragende Menge nicht krystallisirenden Rückstandes. Auch hierin waren von Neuem merkliche Mengen Chlor direct durch Zusatz von Silberlösung zu entdecken. Ja selbst beim Einäschern des mit kohlensaurem Natron gemischten Verdampfrückstandes der von dem hierbei niedergefallenen Chlorsilber abfiltrirten, mit Schwefelwasserstoff vom Silber befreiten Flüssigkeit fand sich in der geglühten Masse nochmals wenn auch nur eine Spur Chlor.

Die beim Umkrystallisiren des sämmtlichen auskrystallisirten Salzes aus der letzten Mutterlauge angeschossene Quantität desselben war, wie die folgende Analyse ergiebt, ebenfalls reiner milchsaurer Kalk.

0,2139 Grm. verloren bei 100° 0,0616 und hinterliefsen 0,0389 Kalk, d. i. 28,80 pC. Wasser, und 25,54 pC. Kalk (ber. 29,2 und 25,7 pC.).

Eben so waren die Eigenschaften desselben von denen des milchsauren Kalks in keiner Hinsicht verschieden.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dafs die erste der im Eingange ausgesprochenen Vermuthungen sich in der That bestätigt hat. Zu dem Versuch waren 40 Grm. Chlorpropionsäure angewendet worden. Wäre also neben milchsaurem Kalk das Kalksalz einer Dimilchsäure in nur einiger Menge entstanden, so hätte sich diefs auch selbst bei der Annahme, die äufseren Eigenschaften dieses letzteren könnten denen des milchsauren Kalks zum Verwechseln gleich sein, doch durch die Analyse der verschiedenen Proben von milchsaurem Kalk, namentlich durch die Kalkbestimmung, herausstellen müssen.

Es ist daher der Schlufs erlaubt: bei Zersetzung der

Aethylidenchlorpropionsäure durch Kochen mit Kalkmilch entsteht neben Chlorcalcium nur äthylidenmilchsaurer, kein diäthylidenmilchsaurer Kalk.

Zersetzung der Aethylenjodpropionsäure durch Kalkmilch.

Kocht man Aethylenjodpropionsäure mit etwas mehr Kalkmilch als zur vollständigen Umwandlung derselben in Jodcalcium und milchsauren Kalk erforderlich ist, eine bis zwei Stunden, so ist der ganze Jodgehalt derselben durch salpetersaures Silber in salpetersaurer Lösung fällbar geworden. Die Zersetzung ist also vollendet.

Es gelingt leicht, durch Zusatz von frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Silberoxyd, welches man allmälig zu der alkalischen Flüssigkeit hinzusetzt, die Gesammtmenge des Jods in Jodsilber zu verwandeln.

Man filtrirt, leitet durch das klare Filtrat Kohlensäure und, falls etwas Silber gelöst war, einige Blasen Schwefelwasserstoff, kocht auf und filtrirt nochmals. Beim Erkalten der durch Verdunsten der neutralen Lösung bis auf ein kleines Volum erhaltenen farblosen Flüssigkeit scheiden sich kleine nadelförmige Krystalle in Menge aus.

Um sie zu reinigen kann man Anfangs mit etwa 50 procentigem, später mit immer stärkerem Alkohol waschen. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder noch besser verdünntem Alkohol kann das Salz leicht vollkommen rein erhalten werden.

Die Analysen desselben führten zu folgenden Zahlen:

I. 0,3868 Grm. der lufttrockenen Substanz verloren bei 110° 0,0321 Wasser.

II. 0,2159 Grm. der wasserfreien Substanz gaben 0,2881 Kohlensäure, 0,0798 Wasser und 0,0599 Kalk.

III. 0,2104 Grm. erlitten bei 110° einen Gewichtsverlust von 0,0172 und hinterliefsen geglüht 0,0538 Kalk.

IV. 0,2840 Grm. der wasserfreien Substanz lieferten 0,3748 Kohlensäure, 0,1046 Wasser und 0,0796 Kalk.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung der wasserfreien Substanz:

	gefunden			berechnet	
	II.	III.	IV.		
Kohlenstoff	36,39	—	35,99	36,00	6 C
Wasserstoff	4,11	—	4,09	4,00	8 H
Calcium	19,82	19,89	20,02	20,00	1 Ca
Sauerstoff	39,68	—	39,90	40,00	5 O
	100,00		100,00	100,00.	

Die Verbindung enthält ein Molecul Krystallwasser. Es sind gefunden 8,29 und 8,18 pC. Die Theorie verlangt 8,26 pC.

Das bei 110° getrocknete Salz kann bis 140° C. und darüber erhitzt werden, ohne zu schmelzen oder an Gewicht abzunehmen.

Steigert man aber die Wärme bis gegen 160° C., so sintert es zusammen, ohne sich wesentlich zu färben. An Gewicht verliert es bei dieser Temperatur und selbst bei 175° nur sehr unbedeutend. Bei 195° erleidet es schneller Gewichtsverlust, entwickelt aber gleichzeitig riechende Dämpfe, und färbt sich gelblich. Endlich schmilzt es zu einer fast farblosen dickflüssigen Flüssigkeit, löst sich dann etwas auf und entwickelt unter Braun- und Schwarzfärbung einen mit leuchtender Flamme brennenden Dampf. Der Rückstand ist leicht weifs zu brennen.

In Wasser ist diese Verbindung ziemlich leicht löslich, weit leichter als der diglycolsaure Kalk. In starkem Alkohol löst sie sich, aber selbst in der Hitze nur wenig auf. Die Lösung wird beim Erkalten milchig getrübt. Krystalle setzen sich daraus nicht ab. Dagegen löst 50 procentiger Alkohol in der Kochhitze reichlich von dem Salz auf. Beim Erkalten der Lösung scheidet es sich zwar nur langsam, aber in grofser Menge in Nadelform ab. In Aether ist das Salz nicht auflöslich.

Die Zusammensetzung und die bisher beschriebenen Eigenschaften dieses Körpers lassen die Annahme zu, dafs er diäthylenmilchsaurer Kalk sei, welcher in ganz analoger Weise aus Aethylenmonojodpropionsäure neben, wie ich später zeigen werde, äthylenmilchsaurem Kalk entstehe, wie der diglycolsaure neben glycolsaurem Kalk und Monochloressigsäure.

Demnach schien auch die zweite der im Eingang ausgesprochenen Vermuthungen der Wahrheit zu entsprechen. Die weitere Untersuchung des analysirten Kalksalzes beweist jedoch, dafs seine Constitution dennoch eine andere ist.

Es lage nahe, die Darstellung der vermeintlichen Diäthylenmilchsäure sowie anderer Salze derselben zu versuchen. Allein alle Bemühungen in dieser Richtung sind fehlgeschlagen. Sie sind es eben, welche zum Verständnifs der wahren Natur jenes Kalksalzes geführt haben.

Um die freie Säure darzustellen habe ich äquivalente Mengen dieses Salzes und Oxalsäure in Wasser gelöst und die Lösungen gemischt. Die Mischung stiefs sofort sauren Geruch aus, welcher an den der Essigsäure erinnerte, dem der Acrylsäure aber vollkommen glich. Es war nicht anzunehmen, dafs die Diäthylenmilchsäure eine leicht flüchtige Säure sei, da die homologe Diglycolsäure sich erst bei hoher Temperatur und unter Anhydridbildung verflüchtigt.

Der folgende Versuch liefert aber den Beweis, dafs aus jenem Kalksalz leicht ein acrylsaures Salz erhalten werden kann.

Wird es nämlich in Wasser gelöst und die heifse Lösung mit der ebenfalls heifsen Lösung der äquivalenten Menge salpetersauren Silbers versetzt, so sondert sich bei nicht zu grofser Verdünnung beim Erkalten ein in farblosen Nadeln krystallisirtes Silbersalz ab, das auch, obgleich dabei stets

Schwärzung eintritt, aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden kann.

Dieses Salz ist nichts Anderes als acrylsaures Silber. Es besitzt alle Eigenschaften desselben, auch die, beim Erhitzen zu verpuffen. Seine Zusammensetzung habe ich wie folgt gefunden. Es wurde vor der Analyse bei 95° getrocknet, wobei das lufttrockene Salz nur um einige Zehntel Procent abnimmt.

I. 0,2810 Grm. hinterliefsen 0,1676 Silber.

II. 0,2247 Grm. hinterliefsen 0,1349 Silber.

III. 0,2077 Grm. gaben 0,1535 Kohlensäure, 0,0355 Wasser und 0,1250 Silber.

Hieraus ergiebt sich:

	gefunden			berechnet	
	I.	II.	III.		
Kohlenstoff	—	—	20,15	20,11	3 C
Wasserstoff	—	—	1,89	1,68	3 H
Silber	59,64	60,04	60,18	60,33	1 Ag
Sauerstoff	—	—	17,78	17,88	2 O
			100,00	100,00.	

I. war einfach im Tiegel verbrannt worden.

II. wurde im Schiffchen in einem Rohr geglüht und die geringe Menge des aus demselben hinausgeschleuderten, am Rohr anhaftenden Silbers als Chlorsilber gewogen.

Bei III. war das Salz mit Sand gemischt worden, der vorher mit Salzsäure ausgekocht, mit Wasser gewaschen und geglüht worden war.

Der Verlust an Silber bei I. war durch die eintretende Verpuffung veranlafst worden.

Auch wenn man eine kalte Lösung des beschriebenen Kalksalzes mit salpetersaurem Silber fällt, erhält man nichts Anderes als acrylsaures Silber. Das kalt gefällte Salz ist sehr voluminös und bedarf zu seiner Reinigung sehr anhaltenden Auswaschens. Das an der Luft getrocknete Salz verliert bei 95° C. nur wenige Zehntel Procent an Gewicht. Die Bestimmung des Silbergehaltes ergab Folgendes:

I. 0,1877 Grm. gaben 0,1100 Silber.

II. 0,2225 Grm. gaben 0,1339 Silber.

I. war für sich im einfachen, II. mit viel Sand gemischt im doppelten Tiegel geglüht worden. Dem entsprechend waren dort nur 58,60 pC., hier 60,18 pC. Silber gefunden worden. Wasserfreies diäthylenmilchsaures Silber hätte 57,45 pC. Silber liefern müssen.

Es bleibt aber zu beweisen, dafs das analysirte Kalksalz wirklich eine andere Säure enthält, als die in diesem Silbersalz vorhandene. Jenes Kalksalz könnte ein Molecul Wasser so fest binden, dafs es ohne Zersetzung der Säure nicht austreibbar wäre.

Der acrylsaure Kalk aber besitzt ganz andere Eigenschaften, als jenes Kalksalz. Er verliert nach Claus *) bei 100 bis 110° nicht ganz 6 pC. Wasser, und das über Schwefelsäure getrocknete Salz hinterläfst geglüht zwischen 30 und 31 pC. Kalk. Das beschriebene Kalksalz verliert, wenn es über Schwefelsäure getrocknet ist, unter 100° nicht wesentlich an Gewicht, zwischen 100 und 140° aber giebt es etwas über 8 pC. Wasser ab und das so getrocknete Salz hinterläfst nur etwa 28 pC. Kalk.

Enthielten also jenes Kalk- und das analysirte Silbersalz dieselbe Säure, so könnte diese mit der bisher bekannten Acrylsäure nicht identisch, sie müfste mit ihr isomer sein.

Folgender Versuch lehrt jedoch, dafs die bei Zersetzung des Kalksalzes durch eine Säure entstehende flüchtige Säure verschieden ist von der in dem Kalksalz selbst enthaltenen.

Ich habe oben bemerkt, dafs wenn man dasselbe mit Oxalsäure gerade zersetzt, die Flüssigkeit den Geruch der Acrylsäure annimmt. Destillirt man die von dem oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit bei möglichst niederer Temperatur, so bleibt ein syrupartiger Rückstand, während eine stark

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. II, 127.

sauer riechende und schmeckende Flüssigkeit übergeht. Neutralisirt man letztere mit Kalk und dampft man die Lösung ein, so krystallisirt nicht das ursprüngliche Kalksalz, sondern acrylsaurer Kalk von ganz den Eigenschaften, wie ihn Claus beschreibt. Auch ergab die Analyse die vollständige Verschiedenheit desselben von jenem Salz.

0,2122 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,2948 Kohlensäure, 0,0755 Wasser und 0,0631 Kalk.

Hieraus ergiebt sich:

	gefunden	berechnet $C^6H^5CaO^4$	berechnet $C^6H^6CaO^5$
Kohlenstoff	37,89	39,56	36
Wasserstoff	3,95	3,30	4
Calcium	21,24	21,98	20
Sauerstoff	36,92	35,16	40
	100,00	100,00	100.

Allerdings hat die Analyse weniger Kohlenstoff und Calcium und mehr Wasserstoff und Sauerstoff ergeben, als die Formel des acrylsauren Kalks verlangt, aber doch bedeutend mehr Kohlenstoff und Calcium und dagegen weniger Wasserstoff und Sauerstoff, als in dem wasserfreien neuen Kalksalz enthalten ist. Es ist aber wohl zu beachten, dafs dieses Salz noch ein Molecul Wasser bindet, welches nicht über Schwefelsäure, vielmehr erst um 100° entweicht. Wäre das analysirte Salz das ursprüngliche Kalksalz gewesen, so hätte die Analyse nahezu ergeben müssen:

Kohlenstoff	33,03
Wasserstoff	4,59
Calcium	18,35
Sauerstoff	44,03
	100,00.

Das Salz hatte ich nicht umkrystallisirt und war es deswegen wohl nicht vollkommen rein. Es mufs ihm etwas des Kalksalzes der Aethylenmilchsäure angehaftet haben; denn

diese Säure ist mit den Wasserdämpfen, sowie auch in einem Luftstrome bei der Temperatur von 110 bis 120° nicht ganz unflüchtig.

Dafs aber bei der Zersetzung des Kalksalzes durch Oxalsäure neben Acrylsäure Aethylenmilchsäure entsteht, ergiebt das Folgende.

Wird der syrupartige Rückstand, welcher bei vorsichtiger Destillation einer mit Oxalsäure gerade zersetzten Lösung des fraglichen Kalksalzes zurückbleibt, mit Kalk gesättigt, so entsteht eine Verbindung, welche in Krystalle zu verwandeln mir in keiner Weise gelang. Obgleich ich bei meinen Versuchen, den äthylenmilchsauren Kalk zu krystallisiren, oft Vergeblichkeit derselben da zu beklagen hatte, wo das Vorhandensein desselben aufser allem Zweifel war, so hätte ich doch zweifelhaft bleiben können, ob die bei Zersetzung jenes Kalksalzes durch Oxalsäure entstehende nicht destillirbare Säure Aethylenmilchsäure sei, wenn ich nicht in der Existenz des schwerer löslichen Zink-Calciumdoppelsalzes (siehe den vorstehenden kleinen Aufsatz) ein Mittel gefunden hätte, zur Gewifsheit zu kommen.

Wird nämlich der erwähnte syrupartige Rückstand mit Wasser und basisch-kohlensaurem Zink im Wasserbade zur Trockne verdampft, die filtrirte Lösung des Rückstandes in zwei gleiche Theile getheilt, der eine mit Kalkmilch zersetzt und das Filtrat vom Kalküberschufs befreit mit der andern Hälfte wieder vereinigt, so erhält man beim Verdunsten Krystalle, welche von den dort beschriebenen in keiner Weise verschieden sind.

Dafs dem so ist, bestätigt folgende Analyse:

0,2386 Grm. verloren bei 105° nur 0,0005 an Gewicht. Der Rest hinterliefs geglüht 0,0707 Rückstand und dieser Rückstand lieferte 0,0295 Kalk. (Gef. 8,86 pC. Calcium und 13,88 Zink; ber. 8,68 pC. Ca und 14,10 Zn.)

Bei dieser genauen Uebereinstimmung der Resultate schien mir eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung gänzlich unnütz.

Es ergiebt sich daher aus diesen Versuchen mit vollkommener Gewifsheit, dafs sich bei Zersetzung des weiter oben beschriebenen Kalksalzes durch eine Säure Acrylsäure und Aethylenmilchsäure bildet.

Für die Deutung der Natur desselben bleiben aber dennoch zwei Möglichkeiten bestehen. Entweder enthält es eine Säure, die Diäthylenmilchsäure, welche, wenn sie in das Hydrat oder in gewisse andere Salze übergeführt wird, in Acrylsäure und Aethylenmilchsäure zerfällt, oder es ist ein Doppelsalz von diesen beiden Säuren.

Wenn letzteres der Fall ist, so mufs nach Zersetzung des Kalksalzes mittelst Oxalsäure durch Wiedersättigung mit Kalk dasselbe von Neuem gebildet werden. Bei diesem Versuch entsteht ein Salz, welches in der That alle Eigenschaften des ursprünglichen Kalksalzes besitzt. Die Resultate folgender Analyse lehren, dafs es auch eben so zusammengesetzt ist.

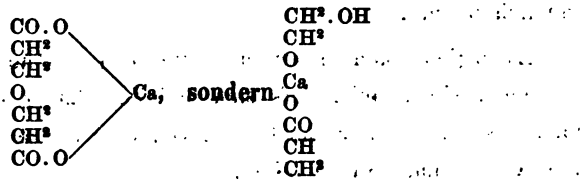
0,2013 Grm. verloren bei 110, zuletzt 130° 0,0166 Wasser = 8,25 pC. und der Rückstand hinterliefs geglüht 0,0519 Kalk = 18,10 pC. der wasserfreien Substanz. Theoretisch berechnen sich 8,26 und 28,00 pC.

Dasselbe Resultat erhält man, wenn man destillirte Acrylsäure mit Kalk sättigt und ungefähr die äquivalente Menge äthylenmilchsauren Kalk hinzufügt. Das beim Verdunsten dieser Lösung krystallisirte Salz hat folgende analytische Resultate geliefert:

0,2256 Grm. verloren bei 110 bis 130° 0,0189 = 8,38 pC. an Gewicht; beim Glühen hinterblieben 0,0582 Kalk = 28,16 pC.

Das fragliche Kalksalz ist also nicht diäthylenmilchsaurer, sondern acryl-äthylenmilchsaurer Kalk. Es ist einfach ein Doppelsalz zweier einbasischer Säuren, der Acrylsäure und

der Aethylenmilchsäure; die Structur des Körpers ist nicht, wie ich erst vermuthete,



Versuche, andere Doppelsalze der Acryl- und Aethylenmilchsäure darzustellen, haben kein günstiges Resultat gehabt. Selbst bei dem Versuch, den acryl-äthylenmilchsauren Kalk in das entsprechende Barytsalz direct überzuführen, ist es mir nicht gelungen, den Nachweis zu führen, dafs die erhaltene Barytverbindung wirklich das gewünschte Doppelsalz sei.

Digerirt man nämlich eine Lösung des Kalksalzes mit einem Ueberschufs von frisch gefälltem oxalsaurem Baryt längere Zeit, so enthält die Lösung endlich keinen Kalk mehr. Das Filtrat kann im Wasserbade zum Syrup verdunstet werden, ohne zu krystallisiren. Auch mit Hülfe von Alkohol und Aether gelingt es nicht, daraus Krystalle zu erhalten. Digerirt man die Lösung dieses Barytsalzes mit schwefelsaurem Kalk, so liefert die abfiltrirte Flüssigkeit die Krystalle des ursprünglichen Kalksalzes.

Bei der Analyse des so Wiedergewonnenen erhielt ich folgende Zahlen:

0,2715 Grm. der bei 90° C. getrockneten Substanz, bei welcher Operation sie nur einige Zehntel Procent an Gewicht verlor, erlitten bei 110 bis 130° C. einen Gewichtsverlust von 0,0224. In der Glühhitze hinterblieben 0,0702 Kalk, entsprechend 8,25 pC. Wasser, und 28,18 pC. Kalk (von der wasserfreien Substanz). Die Theorie verlangt 8,26 und 28,00 pC.

Werden äquivalente Mengen von dem beschriebenen Kalksalz und von Zinkvitriol in wässeriger Lösung gemischt, und die vom gefällten Gyps abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade zum Syrup verdunstet, so gesteht derselbe allmälig zu

einer krystallinischen Masse, die noch Gyps enthält. Löst man dieselbe in einer geringen Menge Wasser und fügt dann absoluten Alkohol hinzu, so bleibt das gebildete Zinksalz in Lösung.

Als ich aber die alkoholische Flüssigkeit nochmals im Wasserbade zur Trockne bringen wollte, bildete sich schon während der Verdunstung am Flüssigkeitsrande ein weifser porcellanähnlicher Absatz, in welchen die ganze Masse beim Abdampfen zur Trockne überging.

Der Rückstand löste sich nun nicht mehr ganz in Wasser. Es dürfte wohl der eine Bestandtheil des Doppelsalzes, das acrylsaure Zink, in das basische Salz übergegangen sein; eine Umwandlung, welche von Claus an dem reinen acrylsauren Zink beobachtet worden ist.

Ist diefs der Fall, so mufs das lösliche Zinksalz, welches bei Verdunstung der von jenem durch Filtration geschiedenen Flüssigkeit resultirt, äthylenmilchsaures Zink sein.

In der That, wird dieses lösliche Salz in Kalksalz verwandelt, so zeigt sich dieses identisch mit dem von Socoloff*) glycerinaldehydsaurer Kalk genannten Salz, auf welches ich später als auf das zweite Hauptumsetzungsproduct der Aethylenjodpropionsäure beim Erhitzen mit Kalkmilch zurückkommen werde. Es ist wie dieses sehr leicht löslich und schiefst bei freiwilligem Verdunsten der fast syrupdicken Lösung in grofsen farblosen rechtwinkeligen Tafeln an.

Die Analyse ergab:

0,2499 Grm. verloren zuerst bei 30° C., dann bei sehr allmälig, endlich bis 143° C. gesteigerter Temperatur 0,0358 = 14,33 pC. Wasser. Beim Glühen hinterblieben 0,0553 = 25,83 pC. Kalk (von der wasserfreien Substanz). Das Socoloff'sche Kalksalz soll enthalten 14,17 pC. Wasser und 25,69 pC. Kalk.

) Diese Annalen CL, 186.

Dafs dieses Salz dieselbe Säure enthält, wie das in dem vorstehenden kleinen Aufsatz beschriebene Zink-Calcium-Doppelsalz, ergiebt sich daraus, dafs die Lösung desselben, zur Hälfte in Zinksalz verwandelt, bei genügender Concentration die Abscheidung eben jenes Doppelsalzes veranlafst.

Die beschriebenen, das Ziel, andere acryl-äthylenmilchsaure Doppelsalze zu erzeugen, erstrebenden Versuche haben durch ihren Mifserfolg mich abgeschreckt, sie noch weiter zu verfolgen.

Es bleibt nur noch übrig, zu ermitteln, ob der acryl-äthylenmilchsaure Kalk neben Jodcalcium das einzige Product der Einwirkung von Kalkmilch auf Aethylenjodpropionsäure ist, oder, wenn nicht, was sich aufserdem bildet.

Wird die Flüssigkeit, aus welcher bei Darstellung des acryl-äthylenmilchsauren Kalks dieser möglichst herauskrystallisirt ist, bis zur dünnen Syrupconsistenz abgedampft und mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt, so scheidet sich noch mehr jenes Salzes aus, und die davon getrennte Flüssigkeit enthält nur noch sehr wenig davon.

Fügt man nun noch mehr Alkohol hinzu, bis Trübung eintritt, die beim Schütteln nicht mehr verschwindet, so setzen sich aus dem Filtrat sehr langsam anders geformte Krystalle ab, welche mit verdünntem Alkohol gewaschen werden können. Es ist schwierig, kleine Mengen von acryl-äthylenmilchsaurem Kalk von diesem zweiten Kalksalz zu trennen, weil dieses sowohl in Wasser als in Alkohol bedeutend leichter löslich ist, als jenes. Doch gelingt es leicht, eine ansehnliche Menge von diesem Körper rein darzustellen, wenn man die gröfseren der gebildeten Krystalle, welche eine Länge von etwa 1 bis 2 Linien und namentlich gröfsere Breite besitzen, also nicht nadelförmig erscheinen, aussucht und für sich nochmals aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Das so gewonnene Kalksalz hat vollkommen die Eigenschaften, welche nach Socoloff*) dem Kalksalz der von ihm Glycerinaldehydsäure genannten, aus Aethylenjodpropionsäure durch Silberoxyd erzeugten Säure eigen sind. Es besitzt auch dieselbe Zusammensetzung, wie folgende analytische Resultate darthun:

I. 0,3155 Grm. des lufttrockenen Krystallpulvers verloren bei 30 bis 40° C. schon langsam Krystallwasser und darauf bei höherer Temperatur bis 100° C. ohne zusammenzusintern im Ganzen 0,0449 Wasser. Beim Glühen des Rückstandes hinterblieben 0,0691 Kalk.

II. 0,2317 Grm. der lufttrockenen Substanz lieferten 0,2382 Kohlensäure und 0,1172 Wasser.

Hiernach besteht das krystallisirte Salz aus:

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	28,04	28,35	6 C
Wasserstoff	5,62	5,51	14 H
Calcium	15,65	15,75	1 Ca
Sauerstoff	50,69	50,39	8 O
	100,00	100,00.	

Es enthält aber zwei Molecule oder 14,17 pC. Krystallwasser. Gefunden sind 14,23 pC.

Diese Resultate stimmen mit denen von Socoloff vollkommen überein. Man hat nur zu berücksichtigen, dafs dieser das wasserfreie Salz der Analyse unterworfen hat, ich das krystallisirte.

Um möglichst viel eines reinen äthylenmilchsauren Salzes zu erhalten, mufs die Acrylsäure aus der Mischung der Kalksalze entfernt werden. Zu dem Ende fällt man die wässerige Lösung des unreinen Kalksalzes mittelst Schwefelsäure und Alkohol, fällt im Filtrat die überschüssige Schwefelsäure mittelst Barythydrat genau aus und destillirt den Alkohol und einen Theil der Acrylsäure ab.

) Diese Annalen CL, 185.

Als bei meinem Versuch die eben vom Alkohol befreite Flüssigkeit erkaltete, schied sich daraus eine kleine Menge eines Körpers aus, der sich von jeder unorganischen Substanz frei zeigte und beim Erwärmen schon im Wasserbade schmolz.

Obgleich ich 200 Grm. Jodpropionsäure in Arbeit genommen hatte, erhielt ich von diesem Körper doch nur wenige Decigramme. Ich bin daher aufser Stande, die Constitution desselben endgültig festzustellen. Doch dürfte es nützlich sein, die wenigen Beobachtungen, welche ich damit habe machen können, in dem Folgenden kurz anzuführen.

Die Substanz kann wegen ihrer Schwerlöslichkeit mit Wasser gewaschen und mit Hülfe von vielem Wasser (da sie auch in heifsem Wasser schwer löslich ist) umkrystallisirt werden. Bei Anwendung einer zur Lösung ungenügenden Menge kochenden Wassers schmilzt sie unter Wasser zu einer farblosen, darin untersinkenden Flüssigkeit. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 50 und 60° C.

Aus Wasser krystallisirt erscheint dieser Körper in Form sehr kleiner mikroscopischer, concentrisch gruppirter flacher Nadeln.

Auch in Alkohol und Aether ist er etwas löslich, besonders in der Wärme. Beim Erkalten der heifsen alkoholischen Lösung scheidet er sich in mikroscopischen, maulbeerartigen Anhäufungen aus. Am Deutlichsten werden die Krystalle bei freiwilligem Verdunsten der ätherischen Lösung. Sie bilden dann theils kugelförmig, theils federförmig aggregirte mikroscopische Nadeln. Die Reaction ist schwach, aber deutlich sauer. Ammoniak löst die Substanz.

Die Analyse, welche freilich nur mit einer sehr kleinen Menge Substanz ausgeführt werden konnte, führte zu folgenden Resultaten :

I. 0,1770 Grm. lieferten 0,3108 Kohlensäure und 0,0927 Wasser.
II. 0,1608 Grm. gaben 0,2820 Kohlensäure und 0,0845 Wasser.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung:

	gefunden		berechnet	
	I.	II.		
Kohlenstoff	47,88	47,83	48,00	18 C
Wasserstoff	5,82	5,84	5,78	26 H
Sauerstoff	46,30	46,33	46,22	13 O
	100,00	100,00	100,00.	

War die Substanz völlig rein, woran ich kaum zu zweifeln vermag, da sie nicht nur gut ausgewaschen, sondern auch umkrystallisirt war und unter dem Mikroscop vollkommen homogen erschien, so darf man sie vielleicht als aus sechs Moleculen Acrylsäure und einem Molecul Wasser entstanden ansehen; denn $6\,C^6H^4O^2 + H^2O = C^{18}H^{26}O^{13}$.

Leider besafs ich von dem beschriebenen Körper nicht mehr, als zu den beschriebenen Versuchen verbraucht war.

Die von dieser Substanz geschiedene Flüssigkeit habe ich durch mehrfaches Einkochen mit Wasser von der Acrylsäure möglichst befreit, und, da ich damals die Existenz des in der vorstehenden Arbeit beschriebenen schwerer löslichen Zink-Calciumsalzes noch nicht kannte, versucht, mit Hülfe derselben die zuerst von Wislicenus beobachteten Krystalle des äthylenmilchsäuren Zinks darzustellen.

Zu dem Zweck wird jene Flüssigkeit mit überschüssigem basisch-kohlensaurem Zink im Wasserbade mehrmals möglichst zur Trockne gebracht, endlich die filtrirte wässerige Lösung des Rückstandes im Wasserbade bis zum dicken Syrup verdunstet. Auf Zusatz von Alkohol löst sich Alles auf, aber nach einiger Zeit beginnt das äthylenmilchsaure Zink sich in kleinen Krystallen auszusondern. Der gröfste Theil desselben bleibt indessen gelöst und wird durch Verdunsten wieder als Syrup gewonnen. Löst man jene Krystalle in wenig

Wasser und überläfst man die Lösung der Verdunstung über Schwefelsäure, so bilden sich bald Krystalle, deren Zusatz zu jenem schwierig krystallisirenden Syrup die Krystallisation des darin enthaltenen unreinen Salzes befördert. Die hierin gebildeten Krystalle können mit Alkohol gewaschen und umkrystallisirt werden.

Verfährt man wiederholentlich in dieser Weise mit dem syrupartigen Rückstande, der beim Verdunsten der alkoholischen Waschflüssigkeiten bleibt, so gelingt es, den gröfsten Theil desselben in krystallisirtes äthylenmilchsaures Zink überzuführen.

Wird die letzte Mutterlauge zur Hälfte mit Kalkmilch in Kalksalz umgewandelt, so gelingt es leicht, fast die ganze Menge des Restes in reine Krystalle des in dem vorstehenden kleinen Aufsatz beschriebenen Zink-Calcium-Doppelsalzes überzuführen. Im Wesentlichen ist also die organische Substanz dieses Restes nichts Anderes als Aethylenmilchsäure.

Dafs übrigens jenes Zinksalz äthylenmilchsaures Zink ist, ergiebt sich aus folgenden analytischen Resultaten, welche mein Assistent, Herr Albrecht, erhalten hat.

I. 0,2491 Grm. der bei 125° getrockneten Substanz hinterliefsen geglüht 0,0832 Zinkoxyd.

II. 0,1980 Grm. derselben lieferten 0,0723 Wasser und 0,0659 Zinkoxyd.

II. 0,3056 Grm. gaben 0,3281 Kohlensäure und 0,1104 Wasser.

Hieraus ergiebt sich :

	gefunden			berechnet	
	I.	II.	III.		
Kohlenstoff	—	—	29,29	29,63	6 C
Wasserstoff	—	4,06	4,03	4,11	10 H
Zink	26,79	26,72	—	26,75	1 Zn
Sauerstoff	—	—	—	39,51	6 O
				100,00.	

Das aus der wässerigen Lösung krystallisirte, an der Luft getrocknete Salz verlor allmälig bis 125° erhitzt 22,24 pC.

Wasser. Dieſs entspricht vier Moleculen (berechnet 22,86 pC.).

Schon über Schwefelsäure verliert das Salz Krystallwasser, indem es verwittert.

Daſs das Zinksalz der Aethylenmilchsäure, obgleich äuſserst leicht löslich, gut krystallisirt, ist neuerdings schon von Wislicenus*) nachgewiesen worden, dessen mit obigen Analysen stimmende Angabe über die Zusammensetzung des betreffenden Salzes mir leider erst vor ganz kurzer Zeit zugekommen ist.

Bei Einwirkung von kochender Kalkmilch auf Aethylenjodpropionsäure entsteht nach meinen Untersuchungen neben einer nur geringen Menge einer schwer löslichen Säure keine Diäthylenmilchsäure, sondern nur Aethylenmilchsäure und etwas Acrylsäure, welche beiden Säuren aber mit Kalk ein Doppelsalz bilden können, welches die Zusammensetzung des diäthylenmilchsauren Kalks nachahmt. Jene entsteht aus der Aethylenjodpropionsäure durch Eintritt von Hydroxyl an Stelle des Jods, diese durch Austritt von Jodwasserstoff.

Die von Wislicenus**) Paradipimal- und Dihydacrylsäure genannten Körper habe ich unter den Zersetzungsproducten der Jodpropionsäure durch Kalkmilch durchaus nicht auffinden können. Ich bemerke, daſs ich namentlich darauf geachtet habe, ob eine irgend merkliche Menge eines unlöslichen Kalksalzes dabei entsteht. Ich habe ein solches nicht auffinden können.

Die fast unlösliche Säure, welche ich nur in sehr kleiner Menge erhielt, die ich also auch nur in sehr unvollkommenem Grade studiren konnte, ist schwerlich eine jener Säuren gewesen;

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin III, 810.

**) Ebendaselbst.

die Paradipimalsäure nicht, weil diese Säure gleich bei ihrer Bildung als Kalksalz unlöslich hätte sein müssen, die Dihydacrylsäure nicht, weil Wislicenus ohne Zweifel die grofse Schwerlöslichkeit derselben würde bemerkt und erwähnt haben.

Ich finde vorläufig keine Erklärung für die Differenz unserer Beobachtungen, als die, dafs bei Anwendung des oxydirenden Silberoxyds, dessen, wie es scheint, Wislicenus sich stets als Zersetzungsmittel bedient hat, andere Körper entstehen, als bei Anwendung von Kalkmilch. In jenem Falle kann offenbar die Oxydationswirkung des Silberoxyds den Vorgang compliciren, obgleich allerdings die Zusammensetzung jener von Wislicenus beobachteten Säuren auf eine solche Wirkung keineswegs hinweist.

Halle, den 12. December 1870.

---

54) Ueber die Natur der Milchsäure des Fleisches;

von *Demselben.*

Es ist eine vor 23 Jahren von Liebig*) gemachte Beobachtung, dafs der Wassergehalt des Zink- und des Kalksalzes der Milchsäure aus dem Fleisch verschieden ist von dem der gleichen Salze der Gährungsmilchsäure. Während jene nämlich resp. 2 und 4 Aequivalente Krystallwasser binden, sind in diesen resp. 3 und 5 Aequivalente davon enthalten.

Engelhardt**) hat später die Constanz dieser Zu-

) Diese Annalen LXII, 328.

**) Daselbst LXV, 359*.

sammensetzungsdifferenz dargethan, und gleichzeitig nachgewiesen, dafs auch die Löslichkeit der bezeichneten Salze differirt. Er stützte darauf die Vermuthung, dafs die beiden Milchsäuren nicht identisch sind, und diese Vermuthung darf jetzt wohl als Thatsache betrachtet werden, nachdem die Erscheinungen, worauf sie sich stützt, vielfach Bestätigung gefunden haben.

Die neueren chemischen Theorieen lassen die Möglichkeit der Existenz nur zweier Milchsäuren, der Aethylen- und Aethylidenmilchsäure, zu, und da die Gährungsmilchsäure aus Gründen, die ich als bekannt voraussetzen darf, als letztere erkannt wurde; so lag es nahe, die Fleischmilchsäure als Aethylenmilchsäure anzusehen.

Dieser Gedankengang war es offenbar, welcher Wislicenus *) zur Synthese der Fleischmilchsäure aus dem Glycolcyanhydrin, also aus einem Aethylenderivat geführt hat.

So erschien denn unsere Kenntnifs der Milchsäuren abgeschlossen. Da entdeckte Socoloff **) eine Säure von der Zusammensetzung der Milchsäure, die als freie Säure den beiden bekannten Milchsäuren vollkommen ähnlich ist, deren Salze sich aber von den entsprechenden dieser Säuren in Wassergehalt und Löslichkeit wesentlich unterscheiden. Socoloff erklärte diese Säure, weil sie aus dem Glycerin durch die β-Jodpropionsäure hindurch entsteht, für den ersten Aldehyd des Glycerins, ohne sich die Mühe zu geben, den auffallenden Umstand zu erklären, dafs ein Körper, der ein Aldehyd sein soll, der also kein Carboxyl enthält, doch eine so ausgesprochene Säure ist.

Dieser Umstand, so wie einige Umsetzungen, welche von dieser Säure indessen bekannt geworden sind, haben Wisli-

) Diese Annalen CXXVIII, 1.

**) Daselbst CL, 167*.

cenus *) veranlafst, die Frage zu stellen: ob denn wirklich die Fleischmilchsäure ein chemisches Individuum sei, und ihm verdanken wir die Kenntnifs der Thatsache, dafs in der That das fleischmilchsaure Zink durch Alkohol in ein darin sehr leicht und in ein darin schwer lösliches Salz zerlegt werden kann. Die Identität des ersteren mit der aus β-Jodpropionsäure entstehenden Säure hat Wislicenus nicht streng beweisen können. Vielleicht gelingt es ihm jetzt mit Hülfe der Methode, welche ich in der ersten der vorliegenden drei Arbeiten (Nr. 52) zur Reindarstellung der Aethylenmilchsäure angegeben habe. Ich selbst habe versucht diesen Beweis zu führen. Aber die Natur der kleinen Menge mir zu Gebote stehenden fleischmilchsauren Kalks hat, wie ich gleich zeigen werde, mir denselben bis jetzt unmöglich gemacht.

Andererseits fand aber Wislicenus, dafs das in Alkohol schwer lösliche Zinksalz nicht identisch ist mit dem äthylidenmilchsauren Zink. Es ist zwar bedeutend schwerer löslich in Wasser und Alkohol, als nach Engelhardt's Angabe das fleischmilchsaure Zink; allein es nimmt nur zwei, nicht drei Aequivalente Wasser auf. Aufserdem beobachtete er, dafs von den drei Milchsäuren nur die Fleischmilchsäure auf die Polarisationsebene des Lichts drehend wirkt.

In Folge dessen nimmt Wislicenus **) drei Modificationen der Milchsäure an, behält sich aber die Mittheilung seiner theoretischen Ansichten über diesen Gegenstand vor. Leider sind mir die beiden zuletzt citirten Arbeiten von Wislicenus erst zu einer Zeit zugekommen, zu welcher ich meine Untersuchung in ähnlicher Richtung schon zu weit gefördert hatte, um es noch über mich gewinnen zu können, sie liegen zu lassen.

) Zeitschrift für Chemie XIII, 159.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1870, 811*.

Der Umstand, dafs die Aethylenmilchsäure, wie die vorstehenden Aufsätze beweisen, unter gewissen Umständen leicht Doppelsalze bilden kann, dafs sie namentlich mit Acrylsäure ein Kalkdoppelsalz liefert, hat mich zu der Vermuthung geführt, die fleischmilchsauren Salze, welche in ihren Eigenschaften, namentlich in ihren Löslichkeitsverhältnissen, ziemlich die Mitte halten zwischen den äthyliden- und äthylenmilchsauren (ich nenne so die von dem Glycerin derivirende Säure), möchten Doppelsalze dieser beiden Säuren sein. Ich habe deshalb versucht, eins dieser Doppelsalze künstlich zu erzeugen.

Bringt man äquivalente Mengen von äthylen- und äthylidenmilchsaurem Zink in Lösung, sei es unmittelbar oder indem man äquivalente Mengen der freien Säure mischt und mit Zinkoxyd sättigt, so krystallisirt in allen Fällen, mögen die gemischten Salze einfach zur Krystallisation gebracht, oder wiederholentlich durch Verdunsten der Lösung zur Trockne gebracht und dann erst krystallisirt werden, zuerst ein schwer lösliches Zinksalz mit allen Eigenschaften und auch der Zusammensetzung des äthylidenmilchsauren Zinks heraus. Wird aber die davon getrennte Mutterlauge bis zum dünnen Syrup eingedampft und längere Zeit sich selbst überlassen, so scheidet sich in der syrupartigen Flüssigkeit eine freilich verhältnifsmäfsig nur sehr kleine Menge eines viel leichter löslichen Zinksalzes aus, das mit einem Gemisch von gleichen Volumen Alkohol und Wasser ohne zu bedeutenden Verlust gewaschen werden kann. Auf diese Weise kann das äthylenmilchsaure Zink, das bekanntlich sogar in starkem Alkohol sehr leicht löslich ist, leicht entfernt werden.

Dieses Zinksalz enthält zwei Aequivalente Wasser, d. h. 12,9 pC.

Meine Versuche, welche ich ohne Auswahl sämmtlich anführe, ergaben:

1. 0,2154 Grm. verloren bei 105° 0,0276 Wasser = 12,81 pC.; in der Glühhitze hinterblieben 0,0625 = 33,28 pC. Zinkoxyd
2. 0,3265 Grm. gaben bei 105° 0,0422 = 12,93 pC. Wasser.
3. 0,2711 Grm. gaben bei 105° 0,0341 = 12,58 pC. Wasser.
4. 0,1810 Grm. gaben bei 105° 0,0234 = 12,93 pC. Wasser.

Jede dieser Einzelbestimmungen wurde mit Substanz ausgeführt, welche von einem besonderen Versuche herrührte.

Ich machte mir selbst den Einwand, dafs vielleicht das äthylidenmilchsaure Zink unter günstigen Umständen, namentlich wenn eine andere sehr leicht lösliche Substanz zugegen ist, mit zwei Aequivalenten Wasser krystallisiren möchte.

In der Meinung, wenn diefs der Fall wäre, müsse das Wasser darin zum Theil so lose gebunden sein, dafs es in der Kochhitze der Lösung gar nicht aufgenommen werden könne, habe ich eine Lösung dieses Salzes kochend eingedampft, bis sich eine genügende Menge davon abgeschieden hatte. 0,2279 Grm. desselben, welches möglichst schnell von der kochend heifsen Mutterlauge befreit, abgepreſst und dann an der Luft getrocknet worden war, verloren aber bei 105° 0,0413, also 18,12 pC. Wasser. Das äthylidenmilchsaure Zink bindet also auch in der Kochhitze nicht zwei, sondern drei Aequivalente Wasser. Jenes nur gegen 13 pC. Wasser enthaltende Salz mufs nothwendig von ihm wesentlich verschieden sein.

Dafür spricht auch eine Löslichkeitsbestimmung, welche zu dem Resultat führte, dafs ein Theil davon in 6,2 Theilen Wasser von 14° C. löslich ist. Es ist diefs nahezu die Löslichkeit, welche nach Engelhardt das fleischmilchsaure Zink in der Kälte (genaue Temperaturangabe fehlt) besitzt (1 : 5,7).

Hiernach wird die Voraussetzung, von der ich bei meinen Versuchen ausging, dafs nämlich das fleischmilchsaure Zink ein Doppelsalz der beiden Milchsäuren sei, sehr wahrscheinlich.

Für eine Mischung beider Salze kann es eben so wenig, wie das künstlich erzeugte von gleichem Wassergehalt, gehalten werden, weil es nur zwei Aequivalente Wasser bindet, während das äthylidenmilchsaure Salz drei, das äthylenmilchsaure sogar vier Aequivalente davon aufnimmt.

Leider ist es mir wegen der äufserst geringen Ausbeute bei der künstlichen Darstellung dieses Doppelsalzes bisher nicht möglich gewesen, es einer allseitigen Untersuchung zu unterwerfen. Offenbar ist es mir nicht gelungen, den Weg zu finden, auf welchem diese Verbindung in reichlicher Menge entsteht.

Ich habe aber noch eine Mittheilung zu machen, durch welche die eben besprochene Ansicht von der Natur der Fleischmilchsäure eine weitere Bestätigung zu erhalten scheint. Durch Wislicenus wissen wir, dafs aus dem fleischmilchsauren Zink durch Alkohol ein Salz ausgezogen werden kann, welches alle Eigenschaften des äthylenmilchsauren Zinks besitzt.

Ich habe schon vor vielen Jahren einmal die bisher nicht publicirte Beobachtung gemacht, dafs unter Umständen aus dem Fleisch eine Säure erhalten wird, die an Zink gebunden und aus vielem Wasser krystallisirt ein Salz mit allen Eigenschaften und von der Zusammensetzung des äthylidenmilchsauren Zinks liefert.

Neuerdings habe ich diese Beobachtung zu wiederholen Gelegenheit gehabt. In der Absicht, die Identität des äthylenmilchsauren Zinks mit dem in Alkohol leicht löslichen Theil des fleischmilchsauren Zinks darzuthun, hatte ich aus Fleisch dargestellten milchsauren Kalk in das Zinksalz umgewandelt und dieses, da ich dabei auf seine Schwerlöslichkeit aufmerksam wurde, zuerst aus der wässerigen Lösung krystallisiren lassen.

Das ausgewaschene Salz war beinahe reines äthylidenmilchsaures Zink. Denn

0,3464 Grm. verloren bei 105° 0,0618 Wasser = 17,84 pC.

Noch einmal aus Wasser umkrystallisirt ergab es bei der Wasserbestimmung Folgendes :

0,4936 Grm. verloren 0,0894 Wasser = 18,11 pC.

Das umkrystallisirte Salz war ohne Zweifel nahezu rein. Dem entsprechend ergab sich auch die Löslichkeit nahezu gleich der, welche nach Engelhardt das gährungsmilchsaure Zink besitzt. Ich fand, dafs ein Theil sich in 55,2 Theilen Wasser von 16° C. löst. Engelhardt giebt für das gährungsmilchsaure Zink die Löslichkeit 1 : 58 an. Die Temperatur der Lösung hat er leider nicht bestimmt.

Die Mutterlaugen des fleischmilchsauren Zinks, welche von dem äthylidenmilchsauren Zink getrennt worden, lieferten beim Verdunsten ein Salz von dem Wassergehalt des fleischmilchsauren Zinks. Ich erhielt bei der Bestimmung des Wassergehalts der zwei folgenden Krystallisationen folgende Zahlen :

0,2122 Grm. gaben 0,0276 = 13,01 pC. Wasser.

0,2146 Grm. gaben 0,0283 = 13,19 pC. Wasser.

Zuletzt aber hinterblieb in der Mutterlauge keine wesentliche Menge eines noch leichter löslichen Zinksalzes, so dafs es mir nicht möglich war, die Gegenwart auch der Aethylenmilchsäure in der Milchsäure des Fleisches aufser Zweifel zu setzen.

Offenbar war in meinem Falle die Aethylidenmilchsäure in der untersuchten Fleischmilchsäure vorwaltend, während in Wislicenus' Säure die Aethylenmilchsäure in gröfserer Menge vorhanden war.

Es scheint nun einfach, die Resultate dieser Versuche dahin zu deuten, dafs Aethylen- und Aethylidenmilchsäure in ihren Salzen durch zweiwerthige Metalle zu Doppelsalzen verbunden werden können, und dafs diese Doppelsalze eben die fleischmilchsauren Salze seien; dafs also die aus dem

Fleisch gewonnene Säure ein Gemisch sei der beiden Milchsäuren, welche z. B. mit Zink dasselbe Doppelsalz bilden, welches mit Hülfe eines künstlichen Gemisches der beiden Milchsäuren erzeugt werden kann.

Allein es sind Thatsachen vorhanden, die nicht erlauben, das fleischmilchsaure Zink für identisch zu halten mit dem künstlich dargestellten Zinkdoppelsalz.

Wislicenus verdanken wir die Kenntnifs des Umstandes, dafs die Fleischmilchsäure selbst, eben so wie ihre Salze, die Polarisationsebene des Lichts ablenkt, jene nach rechts, diese nach links; eine Eigenschaft, welche die Aethylen- und Aethylidenmilchsäure nicht theilen.

Obgleich die kleine Menge des mir zu Gebote stehenden Zinksalzes der Milchsäure aus Fleisch zum gröfseren Theil aus äthylidenmilchsaurem Salz bestand, so habe ich doch die Linksdrehung der Polarisationsebene des Lichts durch das fleischmilchsaure Zink bestätigen können. Drehung derselben um beinahe 1° nach links so wie Farbenzerstreuung war deutlich zu beobachten.

Die freilich nur kleine Menge des künstlich dargestellten Salzes (ungefähr 1,5 Grm. standen nur zu Gebote) zeigte keine Spur von Einwirkung auf das polarisirte Licht.

Das fleischmilchsaure Salz verliert seinen Wassergehalt bei 105° merklich langsamer, als das künstlich dargestellte.

Aufserdem kann ersteres aus Wasser umkrystallisirt werden, ohne seine Zusammensetzung merklich zu ändern; letzteres nicht*). Aus diesem kann ohne allen Zweifel durch

*) Ich fand in dem Salz, welches durch Umkrystallisiren des im Mittel 13,1 pC. Wasser enthaltenden fleischmilchsauren Zinks erhalten war, 13,25 pC., in dem durch Umkrystallisiren des künstlichen Salzes gewonnenen Zinksalz einmal 15,1, ein anderes Mal 16,2 pC. Wasser.

mehrfaches Umkrystallisiren leicht reines äthylidenmilchsaures Salz erhalten werden. Jenes Salz ist dagegen viel beständiger. Selbst wenn man es zur Hälfte mittelst Schwefelwasserstoff vom Zink befreit und die Lösung verdunstet, so krystallisirt nicht äthylidenmilchsaures Zink heraus, sondern unverändertes fleischmilchsaures Zink (ich fand darin 12,7 pC. Wasser), und die davon getrennte Mutterlauge liefert mit Zinkoxyd gesättigt dasselbe Salz.

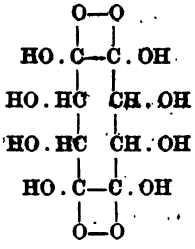
Bei Krystallisation des fleischmilchsauren Zinks habe ich oft, nachdem ein Theil des Salzes auskrystallisirt war, die ganze Flüssigkeit zu einer durchscheinenden Gallerte gestehen sehen. Unter dem Mikroscop beobachtet man dann neben den kleinen gestreckten sechsseitigen Tafeln des milchsauren Zinks äufserst zarte lange biegsame Nadeln. Diese Erscheinung zeigt das künstlich erzeugte Salz niemals. Ob und wie diese Nadeln sich in der Zusammensetzung von den Tafeln unterscheiden, habe ich noch nicht untersuchen können. Die Menge der mir zu Gebote stehenden Substanz war zur Bewerkstelligung einer Scheidung zu gering.

Die beiden Zinksalze sind nach allen diesen Beobachtungen bestimmt verschieden. Das künstlich gebildete ist offenbar ein Doppelsalz. Die zwei Milchsäuren sind darin durch ein zweiwerthiges Metallatom zu einem gröfseren Molecul verbunden.

Die Frage aber, wofür man das fleischmilchsaure Zink zu halten habe, ist nicht mit gleicher Sicherheit zu beantworten. Der Umstand, dafs aus der Milchsäure des Fleisches einerseits Aethylen-, andererseits Aethylidenmilchsäure abgeschieden ist, macht es aber höchst wahrscheinlich, dafs diese beiden Säuren jene in irgend einer Weise zusammensetzen. In welcher aber, das mufs vorläufig Hypothese bleiben.

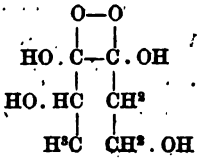
Nach Allem dürfte aber die Hypothese die gröfste Wahrscheinlichkeit haben, dafs die beiden Säuren in ähnlicher

Weise mit einander verknüpft sind, wie in der Traubensäure die Rechts- und Linksweinsäure, die sich bekanntlich als freie Säuren sogar unter Wärmeentwickelung verbinden können. Der Zusammenhalt derselben kann nur bedingt sein durch die in den Carbonylen stattfindende doppelte Bindung. Etwa folgendes Schema wird die Vorstellung klar machen, welche mir davon vorschwebt:



= Traubensäure.

In gleicher Weise würde die Fleischmilchsäure durch die folgende Formel ausdrückbar sein:



Halle, den 19. December 1870.

Ueber die Einwirkung von Salzen auf Weingeist;

von *K. Kraut.*

Ich habe bereits vor einigen Jahren die Beobachtung mitgetheilt, dafs essigsaures Zinkoxyd durch Weingeist mit grofser Leichtigkeit unter Bildung von Essigäther und Aus-

scheidung von Zinkoxydhydrat zersetzt wird. Versuche, welche seit dieser Zeit im hiesigen Laboratorium angestellt wurden, geben einige Anhaltspunkte, wie diese Zersetzung durch Temperatur, Dauer des Erhitzens, Masse der auf einander wirkenden Substanzen und Art des Salzes beeinflufst wird.

1) *Wirkung des essigsauren Zinkoxyds auf Weingeist. — Versuche von Ad. Prinzhorn ausgeführt.*

Das angewandte essigsaure Zinkoxyd war durch zweijähriges Stehen neben Vitriolöl wasserfrei erhalten, hielt 44,30 pC. Zinkoxyd (Rechnung 44,26 pC.) und löste sich ohne allen Rückstand in Wasser, was bei dem bei höherer Temperatur getrockneten nicht der Fall ist. Der Weingeist wurde mit Hülfe von Kupfervitriol entwässert, nochmals mit geschmolzener Pottasche behandelt und unmittelbar vor jedem Versuche destillirt. Alle Versuche wurden in zugeschmolzenen Röhren angestellt; nach dem Erkalten wurde der Inhalt des Rohres mit Wasser verdünnt, zur Verflüchtigung von Essigäther und Weingeist erwärmt, das ausgeschiedene Zinkoxydhydrat ausgewaschen, zur Trennung von Glassplittern in Salpetersäure gelöst und nach dem Verdunsten und Glühen gewogen.

a) Die Einwirkung des essigsauren Zinkoxyds auf Weingeist beginnt bei Abwesenheit von Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, aber verläuft dann aufserordentlich langsam, so dafs bei $7^1/_2$-monatlichem Liegen eines Gemisches von 1 Aeq. des Salzes mit 25 Aeq. Weingeist nur gegen 8 pC. des essigsauren Zinkoxyds zersetzt waren.

b) Die Einwirkung ist bei 100° beträchtlich rascher, aber wird durch Erhitzen über diese Temperatur hinaus noch beschleunigt, wie folgende Versuche zeigen:

Essigsaures Zinkoxyd	Weingeist	Dauer des Erhitzens Stunden	Temperatur	Ausgeschiedenes Zinkoxyd, in Procenten des angewandten
1	10	10	100°	64,75
1	10	10	200 bis 220°	97,1.

c) Erhitzt man 1 Aeq. essigsaures Zinkoxyd mit 10 Aeq. Weingeist auf 100°, so werden ausgeschieden in

5	10	15	30	50 Stunden
52,2	64,75	77,4	90,2	93,5 pC. Zinkoxyd.

d) Bei gleichbleibender Temperatur (100°) und gleicher Dauer des Erhitzens (10 Stunden) zeigte sich die Menge des ausgeschiedenen Zinkoxyds in folgender Weise von der Masse des wirkenden Weingeists abhängig:

1	2	5	10	20 Aeq. Weingeist
18,0	26,6	49,5	64,75	74,3 pC. Zinkoxyd.

2) *Wirkung des valeriansauren Zinkoxyds auf Weingeist. — Versuche von M. Kind.*

Der Oxydgehalt des neben Schwefelsäure getrockneten und ohne Rückstand in Weingeist löslichen Salzes wurde zu 30,6 pC. (Rechnung = 30,31 pC.) ermittelt. — Als 1 Aeq. des Salzes mit 10 Aeq. Weingeist auf 100° erhitzt wurde, betrug die Menge des ausgeschiedenen Zinkoxyds in

ungefähr 10	20	30	50 Stunden
36,4	61,1	71,2	78,9 pC.
37,8	62,4	71,8	79,6 pC.

Dafs die Versuche bis zu mehr als 1 pC. von einander abweichen und die erhaltenen Zahlen hier und beim essigsauren Zinkoxyd nur als annäherungsweise richtige betrachtet werden können, rührt hauptsächlich davon her, dafs eine öftere Unterbrechung des Erhitzens nicht vermieden werden konnte und dadurch die Zeit der gegenseitigen Einwirkung eine etwas verschiedene wurde.

3) *Ameisensaures Zinkoxyd und Weingeist.*

Das ameisensaure Salz wurde auch durch zweijähriges Stehen neben Vitriolöl nicht wasserfrei erhalten, sondern verlor dabei nur einige Procente Wasser und eignete sich daher nicht zu vergleichenden Versuchen. Bei 10stündigem Erhitzen von 1 Aeq. der Krystalle mit 10 Aeq. Weingeist hatten sich 16 pC. des Salzes unter Bildung von Ameisenäther zersetzt. Als dieselbe Mischung 10 Stunden auf 200° erhitzt wurde, betrug die Menge des ausgeschiedenen Oxyds 91,6 pC., aber beim Oeffnen des Rohres entwichen gasförmige Zersetzungsproducte. Sie waren frei von Kohlenoxyd und hielten auf 0,00533 Grm. Wasserstoff 0,116 Grm. Kohlensäure, also beide Gase im Verhältnifs von 1 : 21,8. Die Ameisensäure zerlegt sich unter diesen Umständen also gerade auf in Wasserstoff und Kohlensäure. — Wässerige Ameisensäure wird beim Erhitzen auf 200° nicht zersetzt.

Von anderen Salzen habe ich folgende mit Weingeist erhitzt.

Essigsaures Ammoniak. — Nach 7stündigem Erhitzen auf 100° war der Geruch des Essigäthers deutlich zu erkennen.

Essigsaures Natron. — Nach der gleichen Dauer des Erhitzens auf 100° war keine Einwirkung bemerkbar.

Essigsaure Magnesia. — Die Zersetzung zwischen 1 Aeq. des trockenen Salzes und 2,5 oder 10 Aeq. Weingeist beschränkte sich bei 10stündigem Erhitzen auf 100° auf wenige Procente; aus einem Gemisch von 1 Aeq. des Salzes und 10 Aeq. Weingeist wurden bei 15stündigem Erhitzen auf 200 bis 220° 25,4 pC. der vorhandenen Magnesia abgeschieden.

Essigsaures Quecksilberoxydul. — Es wurde 1 Aeq. Salz mit 10 Aeq. Weingeist erhitzt. Keine Zersetzung bei

100°, kaum bemerkbare bei 130°; nach 15stündigem Erhitzen auf 200 bis 220° war viel Metall ausgeschieden; Aldehyd, Essigäther, freie Essigsäure, aber keine Flüssigkeit von höherem Siedepunkte gebildet.

Essigsaures Silberoxyd. — 2 Grm. mit 20 CC. Weingeist 28 Stunden auf 100° erhitzt, bildeten gegen 5 pC. Essigäther, daneben auch Aldehyd und metallisches Silber.

Endlich habe ich noch versucht, durch Erhitzen von Milchsäureäthyläther mit essigsaurem Zinkoxyd Acetylomilchsäureäther zu erhalten. Es fand in 7 Stunden bei 100° keine Einwirkung statt; bei 160° wurden Essigäther und milchsaures Zinkoxyd erzeugt.

Hannover, 3. December 1870.

Ueber die Naphtylpurpursäure und ihre Derivate;

von Dr. *Erwin von Sommaruga.*

Hlasiwetz hatte gefunden und in einer vorläufigen Notiz veröffentlicht, dafs, wenn man das Binitronaphtol mit Cyankalium in eine Naphtylpurpursäure verwandelt, sich gleichzeitig ein blauer indigoähnlicher Körper bildet *). Die Entstehung einer solchen blauen Verbindung hatte ich später bei der Darstellung der Kresylpurpursäure gleichfalls bemerkt **), mufste aber auf ihre Untersuchung verzichten, da

*) Anzeiger der Wiener Academie 1869, 113.

**) Wien. Acad. Ber. LX, 140.

ihre Menge sehr gering, und, wie es schien, sehr wechselnd war. Das Binitronaphtol dagegen gab eine reichlichere Ausbeute, und da die blaue Verbindung möglicherweise aus der Naphtylpurpursäure hervorging, so gewann ein genaueres Studium der ganzen Reaction ein erhöhtes Interesse. Im Folgenden theile ich die Resultate einer hierauf bezüglichen, von Hlasiwetz veranlafsten Untersuchung mit.

Die Umsetzung des Binitronaphtols mit Cyankalium verläuft, was die äufsere Erscheinung angeht, ziemlich ähnlich derjenigen, die man bei der Bildung der Phenyl- und Kresylpurpursäure beobachtet. Allein man stöfst bei der Reindarstellung der Präparate auf viel gröfsere Schwierigkeiten, wie dort, weil die naphtylpurpursauren Salze viel weniger gut krystallisiren. Bei jeder Darstellung derselben tritt gleichzeitig der oben erwähnte violette Körper auf; allein er ist von verschiedener Reinheit der Farbe, je nach der Weise, wie man operirt. Ich habe mich zur Darstellung dieser Verbindungen eines Binitronaphtols bedient, welches aus der Fabrik der Herren Mendelsohn und Martius bezogen war, und welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren die von der Rechnung verlangte Zusammensetzung zeigte *). Es ist vortheilhaft, nicht allzugrofse Mengen auf einmal mit Cyankalium zu zersetzen, wenn man den violetten Körper schnell rein erhalten will, und dabei besonders mit nicht zu concentrirten Lösungen zu arbeiten.

Ich begann meine Versuche damit, einen heifsen dünnen Brei des Binitronaphtols in eine siedende Cyankaliumlösung einzutragen, und so lange in der Nähe des Siedepunktes zu erhalten, bis Alles zu einer homogenen, dunkel rothbraunen Lösung geworden war, die sich unter starker Ammoniakentwickelung nach etwa 10 Minuten bildete, wenn 50 Grm. in

*) Gefunden C = 51,39, H = 2,80; berechnet C = 51,28, H = 2,56 pC.

einem Liter Wasser gelöst angewendet wurden. Wenn man in einer Porcellanschale operirt, so bemerkt man nach beendigter Operation in der an den Wänden sich hinaufziehenden Flüssigkeit einen fein suspendirten violetten Niederschlag, welcher sich nunmehr von der noch heifsen Flüssigkeit abfiltriren läfst. Man entfernt das Filtrat (A), ehe es durch die Waschwasser verdünnt worden ist, und wascht den Niederschlag auf dem Filter so lange mit siedendem Wasser, bis dieses vollständig farblos abläuft. Die Filtrate dampft man bis etwa auf die Hälfte ein; aus ihnen krystallisirt rohes naphtylpurpursaures Kali. Der Niederschlag auf dem Filter ist, wenn er völlig ausgewaschen ist, von einem prachtvollen Violettblau mit grünem Metallglanz. Ich will von dem Körper wegen der äufseren Aehnlichkeit seiner Verbindungen mit dem Indigo fortan unter dem Namen (Naphtyl-) Indophan weiter sprechen. — Später habe ich mit gröfserem Vortheile, was die Ausbeute betrifft, mich des Ammonsalzes des Binitronaphtols bedient, und folgende Vorschrift kann ich als zweckmäfsig empfehlen. Man bringt in einen geräumigen Kolben etwa 30 Grm. Binitronaphtol, dazu etwa 2 Liter Wasser, erhitzt bis zum Sieden und trägt so viel Ammon ein, bis man eine vollständige Lösung erzielt hat. In diese tröpfelt man die heifse concentrirte Lösung von 45 Grm. reinem Cyankalium. Während dieser Zugabe kommt die Flüssigkeit meistens in ein beträchtliches Schäumen, und bald sieht man, wie an den Wänden des Kolbens sich die violette Verbindung hinaufzieht, deren gröfste Menge in der dunkelbraunen Flüssigkeit suspendirt wahrgenommen wird. In etwa 10 Minuten ist die Reaction beendet. Man bringt sofort Alles auf ein gut durchlassendes Filter, und wascht den Niederschlag, der zurückbleibt, so lange mit siedendem Wasser, bis dieses ungefärbt abläuft. Das Präparat erscheint nun als ein violetter Schaum mit prächtig grünem Metallglanz. Es ist

inzwischen noch keineswegs rein; denn es ist im Wesentlichen ein Gemenge von freiem Indophan und dessen Kaliumverbindung. Wascht man es lange noch mit siedendem Wasser, so beginnt dieses sich wieder zu färben von einer Spur aufgelöster Verbindung; ein kleiner Zusatz von kohlensaurem Kalium zu dem Waschwasser verhindert diese Lösung, während doch eine kleine Menge das Ablaufende bräunlich färbender Verunreinigung entfernt wird. Zur Gewinnung des reinen Indophans wird nun der Niederschlag vom Filter genommen und in einem Kolben mit sehr verdünnter Salzsäure erhitzt, wieder filtrirt und so lange gewaschen, bis im Filtrat keine Salzsäure mehr nachzuweisen ist. Soll die Kaliumverbindung dargestellt werden, so wird das gut ausgewaschene Rohpräparat eben so in einem Kolben mit wässeriger Kalilauge erhitzt, filtrirt und bis zum Aufhören der alkalischen Reaction gewaschen, wozu grofse Wassermengen erforderlich sind. Eben so erzeugt man aus einem Schlamm von reinem Indophan durch Behandlung mit Natronlauge die Natriumverbindung. Diese beiden Verbindungen sind es vornehmlich, die so indigoähnlich aussehen. Das Austrocknen derselben läfst man nicht auf dem Filter, von welchem sie trocken schwer abzulösen sind, sondern auf Porcellan, am Besten unter der Luftpumpe, vor sich gehen. Bei der trockenen Substanz tritt der starke Kupferschimmer noch viel schöner hervor. Das reine Indophan ist von violetter Farbe, und hat, wie erwähnt, einen grünen Metallglanz.

Naphtylpurpursaure Salze.

Das Filtrat (A) enthält zunächst das Kalisalz der Naphtylpurpursäure, welches, wie bei allen bisher dargestellten Purpursäureverbindungen, der Ausgangspunkt für die übrigen Salze ist. Es ist schon bemerkt worden, dafs die naphtylpurpursauren Verbindungen vermöge ihrer viel gröfseren

Löslichkeit und geringeren Krystallisationsfähigkeit viel schwieriger rein zu erhalten sind, als die purpursauren Verbindungen anderer Radicale. Auch besitzen sie weder die äufsere Schönheit noch die reinen Farbentöne der Lösungen der bisher dargestellten Verbindungen. Nur jenen metallisch grünen Schimmer haben sie noch mit ihnen gemein. Dampft man das erwähnte Filtrat ein, so bildet sich bei passender Concentration eine dunkelbraune krümliche Ausscheidung von naphtylpurpursaurem Kali, die, wenn man sie zwischen Leinwand abpreſst (zuletzt in einer Schraubenpresse), eine dunkelbraune, grün schillernde Masse darstellt. Durch Zerreiben, Auflösen in siedendem Wasser und mehrmaliges Umstallisiren wurde das Salz gereinigt. Unter dem Mikroscope betrachtet besteht es aus kleinen Blättchen von unregelmäfsiger Begrenzung, braun von Farbe mit durchsichtigen Rändern und einer dunkleren Mitte. Nur wenn man es in feuchtem Zustande abgepreſst hat, zeigt es den erwähnten metallischen Reflex; war es blofs durch Ausbreiten auf Papier, welches die Mutterlauge einsaugt, getrocknet, so hinterbleibt es ohne diesen Glanz matt und dunkelbraun. Ich habe es zu wiederholten Malen dargestellt und analysirt.

Wenn es sich blofs um die Gewinnung dieses Salzes und nicht auch zugleich die des Indophans handelt, so ist es viel zweckmäfsiger, die Zersetzung des Binitronaphtols mit Cyankalium in weingeistiger Lösung vorzunehmen. Man löst zu diesem Ende das Binitronaphtol in etwa dem 40fachen Gewichte gewöhnlichen Weingeists, verbindet den Kolben mit einem Rückflufskühler, und läfst allmälig die concentrirte Lösung des Cyankaliums, die man mit so viel Weingeist versetzt hat dafs das Salz nicht eben herausfällt, in die kochende klare Lösung einfliefsen. In dieser bildet sich Anfangs orangegelbes Binitronaphtolkalium, welches allmälig verschwindet, während die Flüssigkeit eine tiefbraune Farbe

annimmt. Nach etwa halbstündigem Kochen wird man die Umsetzung beendigt finden.

Unter diesen Umständen bildet sich keine Spur Indophan. Man destillirt einen Theil des Weingeistes, der stark nach Cyanäthyl riecht, wieder ab, sammelt die beim Auskühlen der Laugen sich bildenden krümlichen Ausscheidungen auf einem Leinwandfilter, preſst sie, und krystallisirt aus Wasser um.

Aus diesem Kalisalze entsteht das Ammoniaksalz beim Vermischen seiner concentrirten Lösung mit einer Salmiaklösung. Es ist dieses Salz gleichfalls eine dunkelbraune, undeutlich krystallinische Verbindung, die sich bei einigem Stehen ausscheidet und aus Wasser umkrystallisirt werden kann. Abgepreſst hat es einen etwas intensiveren Metallglanz als das Kalisalz. Seine Lösung ist dunkelrothbraun. Die Verbindungen mit Baryum, Calcium und Strontium sind dunkelbraune amorphe Niederschläge. Ganz ähnliche Fällungen entstehen, wenn man eine Lösung des Kalisalzes mit Metallsalzen zersetzt. Alle diese amorphen und ziemlich schwer löslichen Verbindungen konnten nur durch Waschen und Pressen gereinigt werden. Die Naphtylpurpursäure läſst sich aus ihren Salzen eben so wenig unzersetzt abscheiden, wie die bisher in den betreffenden Verbindungen angenommenen Purpursäuren des Phenyls, Kresyls u. s. w.

Zu der hier folgenden Zusammenstellung der Analysen dieser Salze bemerke ich nur, daſs sie sämmtlich zwischen 100 und 110° C. so lange getrocknet waren, bis sich keine Gewichtsabnahme mehr zeigte.

Kalisalz.

a) In wässeriger Lösung bereitet:

0,3195 Grm. Substanz gaben 0,5415 CO_2 und 0,0635 H_2O.

0,3050 Grm. Substanz gaben 39 CC. N bei 22° C. und 758 MM.

0,4054 Grm. Substanz gaben 0,1230 K_2SO_4.

b) In alkoholischer Lösung bereitet:

0,3270 Grm. Substanz gaben 0,5610 CO_2 und 0,620 H_2O.

0,3390 Grm. Substanz gaben 43,75 CC. N bei 16° C. und 741 MM.

0,4635 Grm. Substanz gaben 0,1405 K_2SO_4.

Ammonsalz.

0,2895 Grm. Substanz gaben 0,0995 H_2O und 0,5365 CO_2.

0,2570 Grm. Substanz gaben 47,5 CC. N bei 753 MM. und 14° C.

Barytsalz.

0,3004 Grm. Substanz gaben 0,4645 CO_2 und 0,0705 H_2O.

0,5145 Grm. Substanz gaben 0,1885 $BaSO_4$.

0,3470 Grm. Substanz gaben 42 CC. N bei 13,5° C. und 744 MM.

Kalksalz.

0,3095 Grm. Substanz gaben 0,5950 CO_2 und 0,0815 H_2O.

0,4670 Grm. Substanz gaben 0,1350 $CaSO_4$.

Diese Zahlen führen übereinstimmend zu der Formel $C_{11}H_7N_3O_4$ für die wenngleich nicht isolirbare Naphtylpurpursäure. In folgender Art verhalten sich Rechnung und Versuch:

Kalisalz, $C_{11}H_6KN_3O_4$.

	a.	b.	berechnet
C	46,22	46,77	46,64
H	2,21	2,11	2,12
K	13,60	13,59	13,78
N	14,34	14,66	14,84.

Ammonsalz, $C_{11}H_6(H_4N)N_3O_4$.

	gefunden	berechnet
C	50,23	50,38
H	3,82	3,81
N	21,56	21,37.

Barytsalz, $C_{11}H_6baN_3O_4$.

	gefunden	berechnet
C	42,14	42,24
H	2,26	1,92
Ba	21,54	21,92
N	13,98	13,44.

Kalksalz, $C_{11}H_5caN_3O_4$.

	gefunden	berechnet
C	50,10	50,00
H	2,79	2,27
Ca	8,12	7,58.

Hierbei fällt nun sofort auf, dafs dieser Formel nach die Purpursäure des Naphtyls nicht nach demselben Reactionsschema entstanden sein kann, wie die Phenyl- und Kresylpurpursäure. Diese beiden deriviren von den dreifachnitrirten Alkoholen des Phenyls und Kresyls, und es ist der Vorgang :

$$\underbrace{C_6H_3(NO_2)_3O}_{\text{Trinitrophenol}} + 3\,CNH + H_2O = \underbrace{C_8H_5N_5O_6}_{\text{Phenylpurpursäure}} + CO_2 + H_3N;$$

$$\underbrace{C_7H_5(NO_2)_3O}_{\text{Trinitrokresol}} + 3\,CNH + H_2O = \underbrace{C_9H_7N_5O_6}_{\text{Kresylpurpursäure}} + CO_2 + H_3N.$$

Die Formel der Naphtylpurpursäure $C_{11}H_7N_3O_4$ läfst nur die Gleichung zu :

$$\underbrace{C_{10}H_6(NO_2)_2O}_{\text{Binitronaphtol}} + 2\,CNH + H_2O = \underbrace{C_{11}H_7N_3O_4}_{\text{Naphtylpurpursäure}} + CO_2 + H_3N,$$

und aus dieser würde folgen, dafs die Menge der sich an der Reaction betheiligenden Cyanverbindung sich nach der Anzahl der NO_2-Gruppen richtet, welche die nitrirte Verbindung enthält. Nun besitzen wir aber eine Untersuchung von Pfaundler und Oppenheim *) über die sogenannte Metapurpursäure, die diese beiden Chemiker aus dem Binitrophenol dargestellt haben. Sie stünde im Widerspruche mit dieser Annahme, wenn die Formel und Reactionsgleichung richtig wäre, die für sie angegeben werden :

$$\underbrace{C_6H_4(NO_2)_2O}_{\text{Binitrophenol}} + 3\,CNH + H_2O = \underbrace{C_8H_6N_4O_4}_{\text{Metapurpursäure}} + CO_2 + H_3N.$$

*) Bull. soc. chim. [2] IV, 99; Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1865, 527.

Diese Gleichung von Pfaundler und Oppenheim ist nur aus einer Analyse des Kalisalzes abgeleitet. Es erschien daher nothwendig, sich von der Richtigkeit dieser Formel zu überzeugen, und ich habe im Vereine mit Herrn Benedikt die Versuche dieser beiden Chemiker wiederholt. Nach den Angaben von Gruner*) wurde eine Quantität Binitrophenol dargestellt, und nachdem es durch die Analyse auf seine Reinheit geprüft worden war**), mit einer auf 60° C. erwärmten Lösung von Cyankalium behandelt, genau so wie Pfaundler und Oppenheim beschrieben. Sie gaben an, dafs sich die Flüssigkeit unter Ammoniakentwickelung braunroth färbt und beim Erkalten Krystallflimmer von leicht zersetzlichem metapurpursaurem Kali abscheidet, welches nach dem Waschen mit Wasser und behutsamem Umkrystallisiren der Formel $C_8H_5KN_4O_4 + H_2O$ entspricht. Es sei nach dem Trocknen über Schwefelsäure tief dunkelroth mit grünem Metallglanze, und löse sich in Wasser und Alkohol mit intensiv kirschrother Farbe. Nach unseren Erfahrungen ist die Reaction bei 60° C., selbst wenn man sie sehr lange unterhält, nur unvollkommen, und die so gebildete Verbindung enthält eine wechselnde Quantität Binitrophenolkalium, welche beim Umkrystallisiren wohl ein Verhalten bedingt haben könnte, durch das Pfaundler und Oppenheim zu der Vermuthung geführt wurden, das Salz zersetze sich hierbei. Wenn sich Binitrophenol mit Cyankalium vollständig umgesetzt hat, wozu es wenigstens einer Temperatur von 70° C. bedarf (man kann auch die Flüssigkeiten siedend zusammenbringen), so erhält man eine purpurbraune Flüssigkeit, aus der sich das Salz in undeutlichen krümlichen Krystallmassen ausscheidet, die nach dem Pressen und Umkry-

*) Journ. f. pract. Chemie CII, 222.

**) Gefunden C 39,31, H 2,40; berechnet C 39,13, H 2,17.

stallisiren von purpurbrauner Körper- und metallgrüner Flächenfarbe sind. Wegen seiner grofsen Löslichkeit bedarf es beim Umkrystallisiren nur wenig Wasser; im Uebrigen krystallisirt es gut und giebt eine dunkelrothe Lösung, die mehr ins Gelbliche als Violette zieht. Es verträgt eine Temperatur von 100° C. und wurde auch bei dieser getrocknet. Wir fanden bei der Analyse :

0,3136 Grm. Substanz gaben 0,4150 CO_2 und 0,0645 H_2O.
0,4130 Grm. Substanz gaben 67,5 CC. N bei 22,5° C. und 744,5 MM.
0,4090 Grm. Substanz gaben 66 CC. N bei 20° C. und 745 MM.
1,1560 Grm. Substanz gaben 0,4125 K_2SO_4.

Bei der Analyse eines Präparates von einer anderen Bereitung :

0,4015 Grm. Substanz gaben 0,5220 CO_2 und 0,0750 H_2O.
0,2775 Grm. Substanz gaben 44 CC. N bei 13° C. und 747 MM.
0,4600 Grm. Substanz gaben 0,1715 K_2SO_4.

Hieraus berechnet sich :

C	35,67		35,47
H	2,28		2,24
K	16,42		16,71
N	18,31	18,09	18,51.

Die Bildungsformel und Gleichung von Pfaundler und Oppenheim verlangt :

C	36,84
H	1,84
K	15,00
N	21,54,

während, wenn das Salz nach der Gleichung :

$$C_6H_4(NO_2)_2O + 2\,CNH + H_2O = C_7H_5N_3O_4 + CO_2 + H_3N$$

zu Stande gekommen ist, die Rechnung für dasselbe erfordert :

C	36,05
H	1,71
K	16,73
N	18,02.

Man sieht, dafs hier besonders im Stickstoffgehalt eine Differenz von 3,2 pC. vorliegt, die im Zusammenhange mit unseren Analysen entschieden für die letztere Bildungsgleichung und damit für die Formel $C_7H_5N_3O_4$ als die der Metapurpursäure spricht.

Nicht unerwähnt darf ich lassen, dafs auch die Chrysocyamminsäure, die aus der Chrysamminsäure entsteht, gegen meine Ansicht zu sprechen scheint. Finkh, der sie dargestellt hat *), erklärt ihre Bildung nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_7H_2N_2O_6}_{\text{Chrysamminsäure}} + 3\,CNH + 2\,H_2O = \underbrace{C_9H_3N_3O_6}_{\text{Chrysocyamminsäure}} + 2\,NH_3 + CO_2;$$

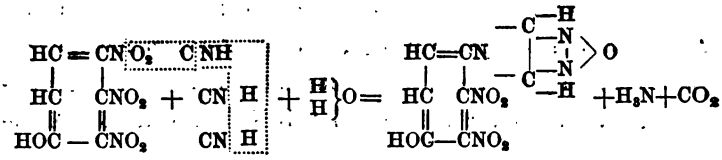
allein dieses Schema der Zersetzung ist fürs erste nicht genau dasselbe, wie das für die anderen Purpursäuren, weil sich hiernach 2 Molecule Wasser an der Reaction betheiligen und 2 Molecule Ammoniak austreten sollen; zum anderen ist, wie man jetzt nach der Untersuchung von Graebe und Liebermann Grund hat anzunehmen, die Formel der Chrysamminsäure $C_{14}H_2(NO_2)_4(OH)_2(\ddot{O}_2)$; und endlich entfernen sich die von Finkh gefundenen Zahlen öfters so weit von den berechneten, dafs sie einen Zweifel an der Richtigkeit seiner Formel wohl zulassen **).

Nach meiner Untersuchung würde daher folgen, dafs die sogenannten Purpursäuren keineswegs immer von schematisch gleicher Zusammensetzung sind, sondern dafs sich diese nach der Nitroverbindung richtet, von der man ausging. Man kann sich beispielsweise die Umsetzung in folgender Weise versinnlichen:

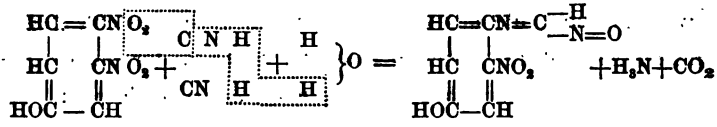
---

*) Diese Annalen CXXXIV, 229.

**) Diese Verbindungen sollen demnächst im hiesigen Laboratorium noch einmal dargestellt und analysirt werden.



Trinitrophenol — Isopurpursäure; Hlasiwetz.



Binitrophenol — Metapurpursäure; Pfaundler und Oppenheim.

Es wäre sonach die Phenylpurpursäure von dem Trinitrophenol dadurch unterschieden, dafs in ihr $C_2H_2N_2O$ für NO_2 steht; in der Metapurpursäure dagegen befände sich CHN_2O für NO_2. Die Purpursäuren sind ohne Zweifel zugleich Nitroverbindungen (wodurch sich ihre explosive Zersetzbarkeit erklärt), und zwar enthalten sie um 1 Molecul (NO_2) weniger, als die Nitroverbindungen, aus denen sie entstanden sind. Die Umsetzung von Tri-, Bi- und Mononitroverbindungen verliefe nach folgenden allgemeinen Schemata:

$C_nH_m(NO_2)_3O_p$	$C_nH_m(NO_2)_2O_p$	$C_nH_m(NO_2)O_p$
$+ C_2H_2 \quad N_2$	$+ C_2H_2 \quad N_2$	$+ C \quad H \quad N$
$+ H_2 \quad O$	$+ H_2 \quad O$	$+ H_2 \quad O$
$= C_{n+2}H_{m+2}(NO_2)_3N_2O_{p+1}$	$= C_{n+2}H_{m+2}(NO_2)_2N_2O_{p+1}$	$= C_{n+1}H_{m+2}(NO_2)NO_{p+1}$
$- C \quad O_2$	$- C \quad O_2$	$- C \quad O_2$
$- H_2 \quad N$	$- H_2 \quad N$	$- H_2 \quad N$
$= C_{n+2}H_{m+2}(NO_2)_3N_2O_{p-1}$	$= C_{n+1}H_{m+1}(NO_2)_2NO_{p-1}$	$= C_nH_m(NO_2)O_{p-1}$

(p—1 = 0, für einatomige Alkohole.)

Hieraus würde folgen, dafs einfach-nitrirte Verbindungen Derivate geben müfsten, welche statt der Gruppe (NO_2) die Gruppe (NO) enthalten, und z. B. wäre für Mononitrophenylalkohol der Vorgang:

$$C_6H_5(NO_2)O + CNH + H_2O = C_6H_5(NO)O + H_2N + CO_2.$$

Der directe Versuch, den ich mit den beiden isomeren Mononitrophenolen ausgeführt habe, zeigt jedoch, dafs sie unter denselben Bedingungen, wie den bei Bi- und Trinitroverbindungen eingehaltenen, gar nicht zersetzbar sind, sondern nur in die Kalisalze verwandelt werden. Die Umsetzung scheint erst dann erfolgen zu können, wenn durch das Vorhandensein zweier oder mehrerer (NO_2)-Gruppen die ganze Verbindung zersetzlicher geworden ist.

Zersetzungsproducte der Naphtylpurpursäure.

I. *Oxydation mit Salpetersäure.*

Beim Zusammenbringen naphtylpurpursaurer Salze mit Salpetersäure scheidet sich zunächst ein dunkelbrauner amorpher, flockig harziger Körper aus, welcher beim längeren Erhitzen des Gemisches allmälig verschwindet. Die Flüssigkeit ist orangegelb, etwas trübe, und scheidet in der Ruhe gelbe körnige Krystallmassen aus, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol analysirt wurden und Zahlen gaben, welche, was hier wahrscheinlich ist, ein Gemisch von Mononitro- und Binitronaphtol vermuthen lassen.

	$C_{10}H_7(NO_2)O$ Mononitronaphtol	$C_{10}H_6(NO_2)_2O$ Binitronaphtol	gefunden
C	63,49	51,28	58,65
H	3,70	2,56	3,46.

Die Mutterlaugen von diesem Körper enthalten Oxalsäure.

II. *Behandlung mit Aetzkali in der Hitze.*

Wenn man 1 Theil naphtylpurpursaures Kali mit 3 Theilen Aetzkali bis zum Schmelzpunkte des letzteren erhitzt, die Schmelze in Wasser löst, mit Schwefelsäure übersättigt, filtrirt und die Flüssigkeit mit Aether auszieht, so erhält man nach dem Verjagen des Aethers einen krystallinischen Rückstand, der, wie ich gleich angeben kann, ein Gemenge dreier

Säuren : der Hemimellithsäure, Phtalsäure und Benzoësäure ist. Es ist durch Baeyer's ausgezeichnete Untersuchung *) bekannt, in welchem Zusammenhange die drei Verbindungen stehen, dafs die eine aus der anderen hervorgehen kann, und es ist daher sehr erklärlich, dafs die Mengen der einzelnen wechselnd sind, je nach der Dauer des Schmelzens; ja dafs, wird dieses lange genug unterhalten, zuerst die Hemimellithsäure, dann die Phtalsäure ganz zerfällt und nur Benzoësäure übrig bleibt. Nur bei sehr vorsichtig geleiteter Operation findet man die erstere; ziemlich leicht dagegen wird ein Gemisch von Phtalsäure und Benzoësäure erhalten.

Der rohe krystallinische Rückstand, der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt, wurde behufs der Trennung in siedendem Wasser gelöst und die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd versetzt. Im Niederschlage befinden sich die Hemimellithsäure und die Phtalsäure, im Filtrat die Benzoësäure. Nach dem Entbleien mit verdünnter Schwefelsäure kann sie aus der Flüssigkeit wieder mit Aether ausgeschüttelt werden. Das gereinigte Product gab bei der Analyse :

		berechnet für $C_7H_6O_2$ Benzoësäure
C	68,25	68,85
H	4,89	4,92 (Schmelzp. 123° C.).

Der Bleiniederschlag wurde mit siedendem Wasser angerührt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die Säuren wurden dann durch Eindampfen erhalten. Die Trennung der Hemimellithsäure von der Phtalsäure ist nicht ganz leicht. Am Besten gelang sie noch durch Ueberführung des Ganzen in die Ammoniaksalze. Die Phtalsäure, deren Menge immer viel gröfser ist als die der Hemimellithsäure, giebt ein beim langsamen Verdunsten in grofsen tafelförmigen Krystallen

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. VII, 1.

anschiefsendes Salz, während das schwierig und strahlig krystallisirende Salz der Hemimellithsäure mit einem Rest des phtalsauren in den Mutterlaugen bleibt. Nachdem so gut als möglich durch Aussuchen mit der Pincette das phtalsaure Salz entfernt war, wurden die Laugen verdünnt und mit Salzsäure wieder zersetzt.

Nach Baeyer's Beobachtung krystallisirt die im Wasser ziemlich schwer lösliche Hemimellithsäure viel langsamer als Phtalsäure, wenn sie mit dieser zusammen vorkommt, während diese beim Erkalten der warmen Flüssigkeit bald wieder anschiefst. Ferner bewirkt Salzsäure eine Ausscheidung der Hemimellithsäure aus ihrer Lösung in Nadeln; die Phtalsäure wird so nicht gefällt. Nach diesen Andeutungen wurde vorgegangen, die Hemimellithsäure isolirt, ihre Eigenschaften übereinstimmend mit der Beschreibung dieser Säure von Baeyer gefunden; aus derselben, unter Beobachtung derselben Erscheinungen, die er angiebt, das Silbersalz dargestellt und mittelst der erhaltenen Zahlen die Identität derselben constatirt. Die Phtalsäure ferner wurde sowohl als solche als auch in der Form ihres Ammon- und Silbersalzes untersucht.

Hemimellithsaures Silber :

	gefunden		berechnet
C	20,10	20,00	20,33
H	1,10	0,98	0,57
Ag	61,10	60,80	61,02.

Phtalsäure, $C_8H_6O_4$:

	gefunden		berechnet
C	57,54	57,75	57,83
H	3,92	3,90	3,61.

Phtalsaures Ammon, $C_8H_4(NH_4)_2O_4$:

	gefunden	berechnet
C	48,32	48,00
H	5,86	6,00.

Phtalsaures Silber, $C_8H_4Ag_2O_4$:

	gefunden		berechnet
C	24,99	—	25,26
H	1,32	—	1,05
Ag	55,75	55,84	56,84.

Indophan.

Dieses interessante, schön gefärbte Umsetzungsproduct des Binitronaphtols bietet der Untersuchung schon darum einige Schwierigkeiten, weil es nicht immer gelingt, die nämliche Reinheit und Beschaffenheit der Substanz zu erzielen. Es ist schon früher angegeben, unter welchen Bedingungen dieser Körper sich bildet. Dem ist hinzuzufügen, dafs die Schönheit und das Feuer der Farbe fast die einzigen Anhaltspunkte sind zur Beurtheilung der Reinheit dieser Verbindung, die weder krystallisirt, noch sich in gewöhnlichen Lösungsmitteln löst; dafs sie überdiefs abhängt von der völligen Reinheit des Binitronaphtols, der Concentration und der Dauer der Erhitzung der Lösungen, aus denen sie sich abscheidet. Concentrirte lang gekochte Lösungen liefern den Körper meistens von einer schmutzig- oder braunvioletten Farbe, und es gelingt hinterher nur sehr unvollkommen, durch Behandeln mit heifser verdünnter Potaschelösung, darauf mit verdünnter Cyankaliumlösung und zuletzt mit heifsem Alkohol, färbende Verunreinigungen daraus zu entfernen. Dieser ungleichen Reinheit entsprechen dann auch ziemliche Differenzen, besonders im Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt. Die Eingangs angegebenen Verhältnisse liefern den Körper am Schönsten und Reinsten. Zu den Zeichen seiner Reinheit gehört, dafs er, auf einem Uhrglase mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, sich mit schönster Purpurfarbe auflöst. War die Kaliverbindung von einem ins Violette ziehenden Blau, so ist die kalifreie Verbindung, die

beim Verdünnen der Schwefelsäurelösung mit Wasser in Flocken herausfällt, oder die beim Behandeln derselben mit irgend einer verdünnten Mineralsäure entsteht, von dem prachtvollsten Violett. Ausgewaschen und getrocknet schrumpfen beide Verbindungen aufserordentlich ein, und bilden dann dunkle Stücke mit einem fuchsin-ähnlichen Metallglanze. Die gewöhnlichen Lösungsmittel, Wasser, Alkohol, Aether, Benzin, Schwefelkohlenstoff, nehmen kaum Spuren auf, nur in englischer Schwefelsäure und warmem Eisessig löst sich die Verbindung ziemlich leicht; auch geschmolzenes Naphtalin löst, wenn auch nicht viel, auf. Die Lösungen sind purpurroth; aus keiner jedoch scheidet sich der Körper krystallinisch ab, noch ist er nach Art des Indigo sublimirbar.

Ich führe hier zunächst die bei der Analyse erhaltenen Zahlen an. Die Verbrennungen geschahen stets im Sauerstoffstrome, die Stickstoffbestimmungen nach Dumas' Methode, und zwar sowohl mit Kupferoxyd, als auch mit einem Gemische von chromsaurem Kali und chromsaurem Bleioxyd. Nach der Will-Varrentrapp'schen Methode wurden zu niedrige und nicht gut stimmende Zahlen erhalten. Fast jede Analyse bezieht sich auf eine Substanz von anderer Bereitung, die zwischen 115 und 120° C. getrocknet war.

0,3700 Grm. Substanz gaben 0,0875 H_2O und 0,9075 CO_2.
0,3285 Grm. Substanz gaben 0,0840 H_2O und 0,8040 CO_2.
0,3115 Grm. Substanz gaben 0,0740 H_2O und 0,7595 CO_2.
0,3248 Grm. Substanz gaben 40,22 CC. N bei 736 MM. und 14° C.
0,3315 Grm. Substanz gaben 41,0 CC. N bei 743 MM. und 16° C.

In 100 Theilen :			
C	66,49	66,89	66,75
H	2,63	2,62	2,84
N	—	14,12	14,10.

Auf weniger andauernd getrocknete Substanzen beziehen sich die folgenden Resultate :

0,3635 Grm. Substanz gaben 0,0970 H_2O und 0,8600 CO_2.

0,3140 Grm. Substanz gaben 0,0780 H_2O und 0,7435 CO_2.

0,2838 Grm. Substanz gaben 27,5 CC. N bei 743 MM. und 16° C.

In 100 Theilen :			
C	64,49	64,57	—
H	2,96	2,75	—
N	—	—	13,40.

Hieraus berechnen sich, gestützt auf die Metallgehalte der unten stehenden Verbindungen mit Kalium und Natrium, die Formeln :

$C_{22}H_{10}N_4O_4$

	berechnet	gefunden (im Mittel)
C	67,00	66,71
H	2,54	2,69
N	14,21	14,11

und

$C_{22}H_{10}N_4O_4 + H_2O$

	berechnet	gefunden (im Mittel)
C	64,08	64,53
H	2,91	2,85
N	13,59	13,40.

Die Analyse der *Kaliumverbindung* ergab :

0,3620 Grm. Substanz gaben 0,0825 H_2O, 0,7500 CO_2 und 0,0555 K_2CO_3.

0,4080 Grm. Substanz gaben 0,0975 H_2O, 0,8625 CO_2 und 0,0620 K_2CO_3.

0,3210 Grm. Substanz gaben 34,25 CC. N bei 749 MM. und 18,5° C.

	gefunden		$C_{22}H_9KN_4O_4 + H_2O$ berechnet
C	57,84	58,96	58,66
H	2,53	2,65	2,44
K	8,66	8,59	8,66
N	—	12,11	12,44.

Für die *Natriumverbindung* wurde erhalten :

0,2805 Grm. Substanz gaben 0,0660 H_2O, 0,6145 CO_2 und 0,0350 Na_2CO_3.

0,3375 Grm. Substanz gaben 0,0755 H_2O, 0,7455 CO_2 und 0,0430 Na_2CO_3.

	gefunden		$C_{22}H_9NaN_4O_4 + H_2O$ berechnet
C	61,15	61,66	60,82
H	2,61	2,48	2,53
Na	5,41	5,52	5,30.

Die Zersetzungsproducte des Indophans müfste man aus gröfseren Mengen, als ich sie bisher zur Verfügung hatte, darstellen können, wenn sie zu Schlüssen auf seine Constitution verwerthet werden sollten. Unter ihnen befindet sich ein braunrother Körper, der aus der Behandlung mit Salpetersäure hervorgeht, sich in Alkalien mit rothbrauner Farbe löst, kein Nitro- sondern ein Oxydationsproduct zu sein scheint, welches vielleicht in einer ähnlichen Beziehung zum Indophan steht, wie das Isatin zum Indigo. Das Indophan mit Kalk und Eisenvitriol zu reduciren gelang nicht. Mit alkoholischer Kalilösung erwärmt verwandelt es sich in einen dunkelgrünen Körper; es ist jedoch schwer, die Reaction auf einem bestimmten Punkt zu erhalten. In ihrem weiteren Verlaufe erhält man braungelbe Lösungen, die beim Absättigen humusartige Körper fallen lassen. Schmelzendes Kali giebt dieselben Zersetzungsproducte, wie bei der Naphtylpurpursäure. Es ist nicht leicht, die Constitution einer Verbindung zu erklären, für deren Vergleich es an ähnlichen genauer bekannten bisher vollständig fehlt *).

*) Nur die Naphtocyaminsäure Mühlhäuser's (diese Annalen CXLI, 214), die nach einer sehr complicirten Gleichung aus dem Binitronaphtalin mit Cyankalium entstehen soll ($2C_{10}H_6N_2O_4 + 12CNH + 9H_2O = C_{28}H_{18}N_8O_9 + 4CO_2 + 8H_3N$), könnte mehr ein dem Indophan analoges Product, als eine den Purpursäuren entsprechende Verbindung sein. Mühlhäuser's Verbindungen gaben sämmtlich blaue Lösungen, und haben mit den purpursauren Verbindungen nur den Metallglanz im trockenen Zustande gemein. Es ist bemerkenswerth, dafs Mühlhäuser's Zahlen, von Präparaten abgeleitet, die sich offenbar nur sehr schwer reinigen lassen, sich

Bis man solche in gröfserer Zahl kennt, dürfte jedoch das folgende Schema die Bildung und Structur des Indophans zu erklären geeignet sein. Das Indophan entsteht offenbar aus der Naphtylpurpursäure. Es ist gezeigt, dafs seine Bildung, wenn man in weingeistiger Lösung operirt, ganz vermieden werden kann; man findet ferner, dafs Lösungen der Naphtylpurpursäure bei langem Kochen und besonders bei Gegenwart von freiem Alkali sich unter Ausscheidung von Indophan zersetzen. Ebenso bemerkt man seine Bildung, wenn man naphtylpurpursaures Kali mit Aetzkali zu schmelzen beginnt. Nach der wie ich glaube empirisch festgestellten Formel des Indophans müfsten sich 2 Molecule der Naphtylpurpursäure bei seiner Bildung umsetzen und man hätte dann:

$$\underbrace{2\,C_{11}H_7N_3O_4}_{\text{Naphtylpurpursäure}} - 2\,NO - 2\,H_2O = \underbrace{C_{22}H_{10}N_4O_4}_{\text{Indophan.}}$$

Formeln nähern, die einen ganz analogen Vorgang beim Binitronaphtalin, wie beim Binitronaphtol erkennen lassen. Ich vermuthe, derselbe sei:

$$2\,C_{10}H_6N_2O_4 + 4\,CNH + 2\,H_2O = C_{22}H_{14}N_6O_6 + 2\,CO_2 + 2\,H_3N.$$

Danach hätte man für die Naphtocyaminsäure:

$C_{22}H_{14}N_6O_6 + H_2O$

	berechnet	gefunden
C	55,46	55,37
H	3,40	3,78
N	17,64	18,65;

für die Kaliumverbindung $C_{22}H_{13}KN_6O_6 + H_2O$

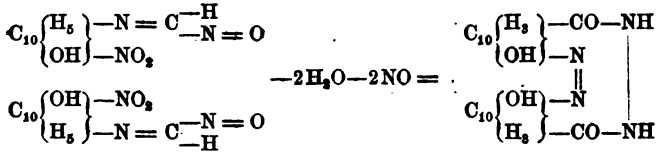
	berechnet	gefunden
C	51,36	50,33
H	2,91	2,96
K	7,58	16,87
N	16,34	16,87

für die Baryumverbindung $C_{22}H_{13}baN_6O_6 + H_2O$

	berechnet	gefunden
C	48,57	49,03
H	2,76	3,08
Ba	12,60	9,49
N	15,45	16,20.

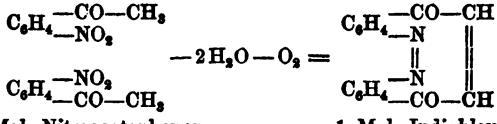
Die Schwierigkeit der Bestimmung das Kaliums und Baryums hebt Mühlhäuser in einer Note selbst hervor. Es scheint, dafs auch die von ihm eingeschlagene Methode nicht vor Verlusten schützt.

In ein Structurschema übersetzt:



2 Mol. Naphtylpurpursäure — Indophan.

Emmerling und Engler*) ist es bekanntlich durch eine scharfsinnig ausgedachte Reaction gelungen, das Indigblau aus einer Nitroverbindung, dem Nitroacetophenon, dadurch darzustellen, dafs dem letzteren Wasser und Sauerstoff entzogen wird. Bei der Bildung des Indophans geschieht die Reduction der Nitroverbindung durch eine Cyanverbindung, es tritt auch hier Wasser aus; aber statt wie dort Sauerstoff, eine Sauerstoffstickstoffverbindung (die sich bei Gegenwart von Wasser und Alkali weiter umsetzt). Das Product kann daher dem Indigo nicht völlig analog sein; wohl aber kann es noch den chemischen Habitus desselben besitzen, und ein solcher läfst sich wohl erkennen, wenn man das Bildungsschema des Indigoblaus mit dem obigen vergleicht:



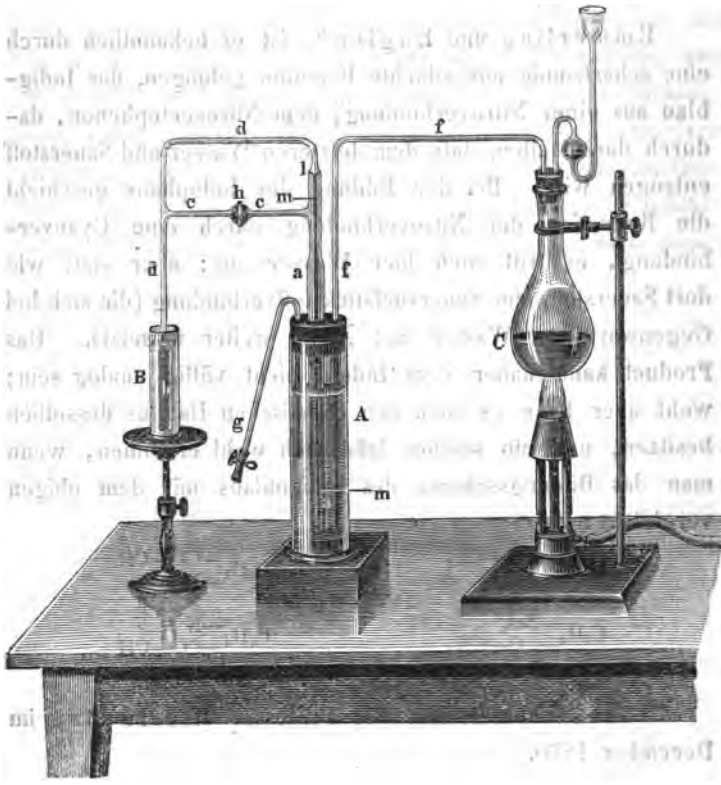
2 Mol. Nitroacetophenon — 1 Mol. Indigblau.

Wien, Laboratorium des Professor Hlasiwetz, im December 1870.

*) Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft III, 885.

Apparat zur Condensation von Ammoniak bei Vorlesungen;

von *Friedrich C. G. Müller* *).



Der Apparat besteht in seinem Haupttheile aus zwei starken Glasröhren a und b von 16 MM. Durchmesser und

*) Die Veranschaulichung der Verdichtung des Ammoniakgases durch Druck zur Flüssigkeit, und der Kälteerzeugung, wenn es wieder Gasform annimmt, ist schon in Bezug auf die practische Anwen-

beziehungsweise 38 und 10 CM. Länge. Dieselben sind unten zugeschmolzen und oben durch das Röhrensystem dd, mm und cc mit einander verbunden. dd verläuft bei l in eine engere Röhre mm von 1 MM. Durchmesser und ist an dieser Stelle mit der nach oben verengten Röhre a zusammengeschmolzen, so dafs mm bis auf den Boden derselben reicht. Eine zweite Verbindung von a und b wird in der aus der Abbildung ersichtlichen Weise durch die Querröhre cc hergestellt, welche in der Mitte mit dem Glashahn h versehen ist. — a ist nun bis zu $^3/_4$ mit einer bei 8° vollständig gesättigten Lösung von Ammoniak in Alkohol gefüllt und wird, durch Korke oben und unten befestigt, in die Axe eines starken Fufscylinders A von 30 CM. Höhe und 7 CM. Weite eingesetzt. Durch den oberen Kork, der zugleich den Cylinder A verschliefst, geht der Heber g und das Rohr ff bis auf den Boden von A, welches letztere mit dem Kolben C in Verbindung steht.

Um den Versuch auszuführen, füllt man durch eine dritte im oberen Kork befindliche, in der Zeichnung nicht sichtbare Oeffnung den Cylinder A zu $^3/_4$ mit warmem Wasser, dreht den Hahn h auf und stellt das Rohrende b in den Wasser und einige Eisstücke enthaltenden Fufscylinder B; darauf bringt man das Wasser in C rasch ins Sieden. Die durch ff entweichenden Dämpfe bringen dann allmälig auch das Wasser in A zum Sieden. Ist dieses eingetreten, so wird das Ammoniakgas aus seiner Lösung in a ausgetrieben; es

dung zur Eisfabrikation von Interesse. Herr Müller, mein Assistent, hat die gute Idee gehabt, den Apparat dazu, statt von Metall, in kleinem Maßstabe von Glas zu verfertigen, so dafs die Vorgänge zu sehen sind. Ich kann es bestätigen, dafs dieser Apparat, der hier ungefähr in $^1/_8$ der natürlichen Gröfse abgebildet ist, sich in sehr instructiver Weise zu diesem Versuche eignet. W.

entwickelt sich in grofsen Blasen, entweicht durch cc und verdichtet sich unter seinem eigenen Druck in h. In Kurzem ist h, bei den angegebenen Gröfsenverhältnissen, zur Hälfte mit liquidem Ammoniak gefüllt. Die ersten Tropfen erscheinen schon 90°, aber erst bei 100° wird das Gas rasch ausgetrieben. Es ist gut, in dem Wasser in A Kochsalz aufzulösen, weil dadurch bei den gegebenen Druckverhältnissen die Siedetemperatur auf 103 bis 104° steigt und in Folge dessen eine gröfsere Menge liquiden Ammoniaks erhalten wird. Die Siedetemperatur des Alkohols liegt ja, unter dem Druck des flüssigen Ammoniaks bei 0°, nicht weit über 100°. Wasser würde unter demselben Druck erst bei ungefähr 130° sieden; weshalb die Anwendung von wässerigem Ammoniak bei diesem Versuche nicht möglich ist.

Vermehrt sich die Flüssigkeit in b nicht mehr, so unterbricht man das Sieden in C. Jetzt zieht man mittelst des Hebers g die Hälfte des heifsen Wassers aus A und giefst dafür kaltes Wasser zu, jedoch zur Erreichung einer allmäligen Abkühlung so, dafs es sich mit dem heifsen mischt. Man wartet einige Augenblicke und wiederholt dieselbe Operation dann noch zweimal. Zuletzt giefst man zur vollständigen Abkühlung Eiswasser zu und entfernt den Cylinder B. Es beginnt sofort die Resorption des Ammoniaks in a, die aber wegen der geringen Oberfläche des Alkohols und der obenauf schwimmenden gesättigten Schicht sehr langsam vor sich gehen würde; der Apparat könnte Stunden lang stehen, ohne dafs sich die Flüssigkeit in b bedeutend verminderte. Um nun eine rasche Resorption zu bewirken, dazu dient die innere Röhre mm. Dreht man nämlich jetzt den Hahn h zu, so ist der Raum über dem Alkohol vollständig abgeschlossen. Da nun das in ihm befindliche Gas verschluckt wird, tritt eine Störung des vorher im ganzen Apparate herrschenden Gleichgewichts ein, und alsbald strömt das Gas aus b oben

durch d und durch mm. Sowie es unten in a eintritt, wird es verschluckt. Die durch die ersten eintretenden Blasen erzeugte Bewegung des Alkohols bewirkt schnell eine völlige Resorption im Raume oberhalb desselben, und das flüssige Ammoniak siedet nunmehr in b wie im luftleeren Raume. Eine mit Wasser gefüllte Probirröhre über b geschoben, ist in wenig Augenblicken angefroren.

Die Dauer des Versuches beträgt eine halbe Stunde, wenn das Wasser in C bereits zum Sieden erhitzt war.

Ist der Apparat einmal gefüllt und hergerichtet, so kann er, wie man einsieht, beliebig oft von Neuem gebraucht werden. Etwas umständlich ist die Füllung desselben mit einer gesättigten Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol, und zwar so, dafs alle Luft aus ihm entfernt und er mit Ammoniakgas gefüllt ist. Die Beschreibung der Füllung würde zu weitläufig werden, zumal Jeder das Verfahren sich selbst wird ausdenken können. Aufserdem kann bemerkt werden, dafs er von dem Diener des hiesigen Laboratoriums, H. Mahlmann, auf Bestellung verfertigt wird. Die Ausführung des Versuchs bietet keine Gefahr dar, sobald der Apparat gut gearbeitet ist und man namentlich die Löthungen hat langsam abkühlen lassen. Die Röhren a und b ertragen einen Druck von 15 Atmosphären, während der Druck im Apparate nur 6 beträgt. Um jede Gefahr zu beseitigen, kann man die Röhre a, soweit sie aus dem Cylinder A ragt, Anfangs mit einem Drahtnetz oder Tuche umgeben. Ein Zerspringen der Verbindungsröhren dd und ee ist wegen des kleinen Calibers weder wahrscheinlich, noch gefährlich. Die übrigen Theile befinden sich in den Cylindern A und B, so dafs, wenn auch durch irgend welche Ursache ein Zerspringen stattfände, Niemand durch fortgeschleuderte Splitter verletzt werden könnte.

Ueber die Synthese des Coniins;

von *Hugo Schiff*.

Im Nachfolgenden gebe ich einige weitere Notizen zur Vervollständigung der vor Kurzem veröffentlichten vorläufigen Mittheilung (Ber. d. d. chem. Gesellsch. 1870, 946). Seit meinen Untersuchungen über die bei Einwirkung des Ammoniaks auf Aldehyde sich bildenden Oxyaldine (diese Annalen Suppl.-Bd. VI, 1) und ihre Zersetzungsproducte stand es bei mir fest, dafs Coniin und Chinolin (wahrscheinlich auch Nicotin und Piperidin) dieser Körperklasse angehören müssen. Bezüglich des Coniins lag ein wichtiger Anhaltspunkt vor, nämlich das von mehreren Forschern beobachtete Auftreten von Buttersäure bei der Oxydation dieser Base. Ich versuchte zunächst die Darstellung des Coniins durch Einwirkung des Ammoniaks auf condensirten Buttersäurealdehyd. Normales Butyraldehyd, durch Erhitzen von Calciumbutyrat mit Calciumformiat erhalten, geht beim Erwärmen mit concentrirter wässeriger Salzsäure im geschlossenen Rohr bereits bei 70 bis 90° in condensirte Producte über. Die dicke grünbraune Flüssigkeit zeigte bei kleineren Mengen keinen constanten Siedepunkt; ein Theil war überhaupt nicht ohne weitere Zersetzung destillirbar. Die unterhalb 250° übergegangenen Antheile wurden im geschlossenen Rohr mit weingeistigem Ammoniak auf 100°, zuletzt kurze Zeit auf 140 bis 150° erhitzt. Es bilden sich hierbei jedoch meist Producte einer weiter gehenden Condensation, welche bei der Destillation Wasser und Ammoniak verlieren. Die übergehenden dicken Oele haben einen an Coniin erinnernden Geruch, sind aber nur zum Theil in Salzsäure löslich und geben harzige Chloroplatinate, welche nicht zum gewünschten Resultate gelangen liefsen.

In einer anderen Versuchsreihe liefs man Butyraldehyd während der Monate Juli und August bei einer mittleren Temperatur von etwa 30° C. mit weingeistigem Ammoniak in Berührung und erhitzte zuletzt nur einen Tag lang auf 100°. Die gelbe Flüssigkeit wurde in zwei gleiche Theile getheilt, deren einer mit einem kleinen Ueberschufs an Salzsäure versetzt wurde. Es sollte hierdurch der etwaigen condensirenden Einwirkung des Ammoniaks während des Eindampfens vorgebeugt und zugleich ein Theil des Ammoniaks als Salmiak abgeschieden werden. Von diesem Antheil wurde nun der Weingeist nebst dem nicht angegriffenen Aldehyd abdestillirt, und in die so gewonnene Flüssigkeit destillirte man Weingeist, Ammoniak und Butyraldehyd aus dem nicht angesäuerten Antheil.

Der trockene Rückstand des angesäuerten Antheils war eine braungelbe, wohl durch Anwesenheit von viel Salmiak krystallinische Masse. Sie wurde mit ziemlich concentrirter Natronlauge auf dem Wasserbade schwach erwärmt, bis kein Ammoniak mehr entwich. Nach mehrmaligem Waschen mit kaltem Wasser löste man in absolutem Weingeist, entfernte gelöstes Alkali durch Einleiten von Kohlensäure, verdunstete auf ein kleines Volum, löste in Salzsäure und filtrirte von einer kleinen Menge unlöslicher harziger Substanz ab.

Der Rückstand des nicht angesäuerten Antheils wurde zur Entfernung des Ammoniaks auf dem Wasserbade erwärmt und dann in Salzsäure zu einer möglichst neutralen Flüssigkeit gelöst. — Bei der Behandlung mit Platinchlorid zeigte es sich, dafs dieser Antheil sich genau so verhielt wie der vorher angesäuerte. Es hatte bei dem Eindunsten der ammoniakalischen Flüssigkeit keine weitere Condensation stattgefunden und die weitläufigere Behandlung der anderen Portion wäre durchaus nicht nöthig gewesen. Es zeigte sich nur

der eine Unterschied, dafs der nicht angesäuerte Antheil eine kleine Menge Ammoniumbutyrats enthielt.

Bei der fractionirten Fällung mit Platinchlorid erhielt man zunächst graugelbe flockig-krystallinische Niederschläge von 21,4 bis 21,5 pC. Platingehalt, deren C- und H-Bestimmung zur Formel :

$$2\,(C^{16}H^{29}NO),\ H^2PtCl^6$$

führte. Die in diesem Salze enthaltene Base entspricht einer Condensation von vier Moleculen Butyraldehyd :

$$C^{16}H^{29}NO = 4\,C^4H^8O + NH^3 - 3\,H^2O.$$

Tetrabutyraldin

Diese Base bildet unter den angegebenen Verhältnissen den Haupttheil der Producte der Einwirkung des Ammoniaks auf Butyraldehyd. — Weder die Base noch ihr Chlorhydrat sind krystallisirt. Die Base verliert bei höherer Temperatur Wasser und verwandelt sich in sauerstofffreie basische Verbindungen, welche bis jetzt nicht näher untersucht worden sind.

Wurde nun die Mutterlauge dieses Chloroplatinats unter Zusatz weiterer Mengen von Platinchlorid allmälig bei 60 bis 70° auf dem Wasserbade concentrirt, so erhielt man zunächst Zwischenproducte mit 24,1 und 27 pC. Platingehalt und dann andere Chlorplatinate mit 27,9, 28,5, 28,6 bis 29,5 pC. Platin. Löste man dieselben in Weingeist, so blieb etwas Platinsalmiak ungelöst und Wasser fällte nun deutlich krystallinische gelbe Flocken. Zur weiteren Reinigung wurde das Chloroplatinat in Alkohol gelöst, das Platin durch Schwefelwasserstoff gefällt, das Chlorhydrat auf dem Wasserbade eingedunstet und die mit etwas Salzsäure versetzte filtrirte Lösung von Neuem mit Platinchlorid gefällt. Aus Weingeist umkrystallisirt erhielt man endlich das Chloroplatinat als gelbes Krystallpulver. Die C-, H- und Pt-Bestimmung führte zur Formel :

$$2\,(C^8H^{17}NO),\ H^2PtCl^6.$$

Die darin enthaltene Base entsteht durch Zusammentritt von zwei Moleculen Butyraldehyd:

$$C^8H^{17}NO = 2\,C^4H^8O + NH^3 - H^2O.$$

Dibutyraldin

Unter den angegebenen Verhältnissen bildet diese Base nur den kleineren Antheil des Basengemenges.

Das Chloroplatinat verändert sich bei 100° nicht. Wird es aber langsam auf 140 bis 150° erhitzt, so bräunt es sich, verliert Wasser, schmilzt, und entwickelt einen betäubenden Geruch nach Coniin, während zugleich Platin reducirt wird. Erhitzte man eine kleine Menge des Chloroplatinats in einem Glasretörtchen im Oelbade, so konnte der Vorgang deutlich beobachtet werden und man bemerkte das Auftreten öliger Tropfen im Hals der Retorte. Diese Zersetzung findet jedoch nur partiell statt. Die Gesammtmenge des Chloroplatinats wurde nun durch Schwefelwasserstoff zersetzt, aus dem Chlorhydrat nach dem Eindampfen die freie Base durch concentrirte Kalilauge abgeschieden und unter Zusatz von feinem Quarzsand aus dem Oelbade destillirt. Es ging Wasser, Ammoniak und ölige Producte über, welche den Geruch nach Coniin im höchsten Grade zeigten. Das Destillat wurde zur möglichsten Entfernung des Ammoniaks schwach erwärmt und dann mit Salzsäure behandelt, welche eine theerartige Substanz ungelöst liefs. Nach der Filtration dieser Lösung konnte beobachtet werden, dafs sich das Filter beim langsamen Trocknen an der Luft violett färbte. Die concentrirte Salzsäurelösung wurde durch concentrirtes Platinchlorid in Chloroplatinat umgewandelt und dieses endlich durch Umkrystallisiren aus Alkohol als orangefarbiges Krystallpulver erhalten. Die C-, H- und Pt-Bestimmung führte zur Formel des Coniinplatinchlorids:

$$2\,(C^8H^{15}N),\ H^2PtCl^6.$$

In der weingeistigen Lösung fand sich noch ein anderes Chloroplatinat, welches durch Abdampfen in undeutlich kry-

stallinischer Form erhalten wurde und nur 20,5 pC. Platin enthielt, wahrscheinlich das Chloroplatinat einer Base höherer Condensation, welche bei der Zersetzung des Dibutyraldins entstanden war.

Die wenigen Gramm Coniinplatinchlorid, welche schliefslich erhalten wurden, zersetzte man mittelst Kali und zog die freie Base durch Aether aus. Eine andere kleine Menge wurde aus der zu Anfang abdestillirten weingeistigen Lösung des nicht angegriffenen Butyraldehyds erhalten. In dieser Lösung hatte sich nach drei Monaten eine neue Menge von Dibutyraldin gebildet, welches direct auf Coniin verarbeitet wurde. Schliefslich hatte ich indessen nur etwa 2 CC. eines noch Wasser und eine Spur Weingeist enthaltenden Coniins, welchem aufserdem noch eine kleine Menge einer harzigen Substanz beigemengt war. Da mit dieser kleinen Menge an eine Reinigung behufs Analyse und Bestimmung der physikalischen Eigenschaften nicht zu denken war, so benutzte man dieselbe zu einzelnen Reactionen und zu Vergiftungsversuchen.

Die künstlich dargestellte Base ist von bernsteingelber Farbe, färbt sich indessen an der Luft bald bräunlich und wird dabei dickflüssiger. Sie besitzt den Coniingeruch im höchsten Grade; ein mit Salzsäure befeuchteter Stab bewirkt dicke Nebel. Die Base ist sehr wenig in Wasser löslich; die Lösung hat einen scharfen brennenden, weniger bitteren Geschmack, sie trübt sich beim schwachen Erwärmen milchig und wird beim Abkühlen wieder klar; auf Lackmus reagirt sie alkalisch. — Mit jodhaltigem Jodkalium entsteht ein brauner zusammenballender und in überschüssigem Jodkalium nicht löslicher Niederschlag. — Die freie Salzsäure enthaltende Lösung färbt sich beim Verdunsten zwiebelroth, später violett, bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure blaugrün. — Beim Verdunsten unter einer Glocke neben concentrirter

Schwefelsäure färbt sich letztere tief roth. — Die Base fällt Oxydhydrat aus Lösungen von Kupfersulfat und Oxyd aus der Lösung von Silbernitrat. — Mit Sublimat entsteht ein dicker gelber, sich zu einer zähen Masse vereinigender Niederschlag. — Chlorwasser bewirkt in der wässerigen Lösung der Base einen weifsen, in Salzsäure löslichen Niederschlag. — Eine geringe Menge der Base in einen Tropfen Goldchlorid gebracht bewirkt einen zähen gelben Niederschlag, der sich im Verlauf einiger Stunden tief violett färbt, während zugleich Gold reducirt wird *). Diese Reactionen sind ganz diejenigen des Coniins; ich glaube jedoch auf folgende Differenzen aufmerksam machen zu sollen. Natürliches Coniin färbt sich mit concentrirter Salzsäure beim Verdunsten rein indigblau; die künstliche Base ergab immer nur grünblaue Färbung. — Die Fällung des Silberoxyds tritt mit natürlichem Coniin bei mittlerer Temperatur sogleich ein; das künstliche Coniin bewirkte die Reaction erst nach einiger Zeit, sogleich jedoch bei schwacher Erwärmung (etwa 40°). — Die oben erwähnte violette Färbung mit Goldchlorid tritt mit natürlichem Coniin viel schneller ein als mit künstlichem. — Endlich war das Chloroplatinat in Wasser weniger leicht löslich.

Was die physiologische Wirkung betrifft, so besitzt das künstliche Coniin denselben betäubenden, nach kurzer Zeit die Geruchsnerven abstumpfenden Geruch wie das natürliche. Im Verlauf der Arbeit bewirkte es mir mehrmals heftiges Kopfweh und Blutcongestionen. — Ein Fink, welchem man einen kleinen Tropfen unter die Zunge gebracht hatte, starb nach 5 bis 6 Minuten. — Frösche, mit welchen mein

*) Diese für das Coniin bisher nicht beobachtete Reaction tritt in entfernt ähnlicher Weise auch für Nicotin ein. Chinolin, Amylamin und Trimethylamin ergiebt nichts Aehnliches, wohl aber erhält man mit Anilin sogleich eine tief violette Färbung.

Bruder einige Vergleichsversuche anstellte, zeigten sogleich Vergiftungssymptome; der Tod tritt hier aber bei Winterfröschen erst nach 12 bis 20 Stunden ein. Bei Versuchen bezüglich der Nervenreizbarkeit, bei welchen der eine Schenkel zum Vergleich vor der Vergiftung unterbunden wurde, ergaben sich Resultate, welche mein Bruder als für Vergiftung mit Coniin (und für einige andere hier nicht in Betracht kommende narcotische Gifte) characteristisch betrachtet. Bei allen diesen Versuchen wurde ein Tropfen Coniin entweder auf die Zunge oder unter die Haut des Thieres gebracht.

Ob die oben erwähnten kleinen Differenzen in den Reactionen in der Unreinheit des Materials, namentlich in der noch beigemengten harzigen Substanz, ihre Erklärung finden, oder ob hier doch noch eine der feineren Isomerieen vorliegt, kann nur durch ein vergleichendes Studium mit gröfseren Mengen entschieden werden. Ich bin mit der sehr zeitraubenden Arbeit der Darstellung gröfserer Mengen beschäftigt, und hoffe in nicht zu langer Zeit Weiteres darüber mittheilen zu können. — Sobald ich mir genügendes Material verschafft habe, soll auch untersucht werden, wie sich das aus Gährungsbutylalkohol darzustellende Aldehyd bei gleicher Behandlung verhält. Es bleibt ferner zu entscheiden, ob das Dibutyraldin mit dem Conydrin von Wertheim identisch oder nur isomer ist.

Der unter dem Einflufs des Ammoniaks erfolgende Zusammentritt mehrerer Aldehydresidua kann in zwei wesentlich verschiedenen Weisen statthaben, je nachdem entweder der Stickstoff oder der Kohlenstoff das Bindeglied der Kette bildet. Wie ich früher dargethan habe, wirken Aldehyde mit Leichtigkeit auf primäre und secundäre Amine ein und ersetzen den an Stickstoff gebundenen (typischen) Wasserstoff dieser letzteren durch Aldehydresidua, während zu-

gleich Wasser eliminirt wird. In dieser Weise könnte z. B. Acetaldehyd auf gewöhnliches Aldehydammoniak $CH^3-CH\langle^{OH}_{NH^2}$ einwirken und eine Verbindung bilden, welche mit Crotonaldehydammoniak isomer ist:

$$CH^3-CH\langle^{OH}_{N=CH-CH^3} \qquad \begin{matrix} CH-CH^3 \\ \| \\ CH-CH\langle^{OH}_{NH^2} \end{matrix}.$$

Diese beiden Verbindungen sind bis jetzt nicht beschrieben worden, wohl aber existirt eine Verbindung, welche die Residua des Acet- und des Crotonaldehyds in sich vereinigt, und diefs ist das früher von mir beschriebene *Oxytrialdin* (diese Annalen Suppl.-Bd. VI, 5). Ich habe bereits damals angegeben, dafs diese Base durch Einwirkung von Aldehyd auf Aldehydammoniak erhalten werden kann, und ich fand mich hierdurch veranlafst, der Base die Formel $C^2H^4\langle^{OH}_{N=(C^2H^3)^2}$ zuzuschreiben (daselbst S. 7). Die inzwischen entdeckte Bildungsweise des Crotonaldehyds führt indessen für das Oxytrialdin zur Constitutionsformel

I. $$CH^3-CH\langle^{OH}_{N=CH-CH=CH-CH^3}$$

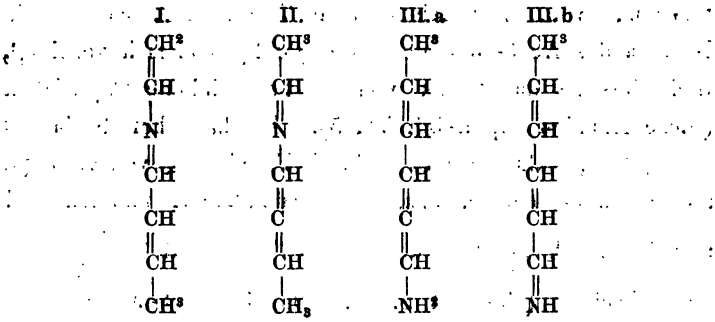
und mit dieser Verbindung isomer wäre das Product der Einwirkung des Acetaldehyds auf Crotonaldehydammoniak, sowie das Ammoniakderivat eines dreifach-condensirten Acetaldehyds:

II. $$\begin{matrix} CH-CH^3 \\ \| \\ CH-CH\langle^{OH}_{N=CH-CH^3} \end{matrix}$$

III. $$\begin{matrix} CH^3-CH \\ \| \\ CH-CH \\ \| \\ CH-CH\langle^{OH}_{NH^2} \end{matrix}.$$

Ich glaube zuerst in etwas bestimmterer Weise dargethan zu haben (a. a. O. S. 20), dafs die Oxyaldine durch Wasserentziehung sauerstofffreie Basen liefern, welche in die Reihe der Anderson'schen Pyridinbasen gehören, und Baeyer hat später (zum Theil in Gemeinschaft mit Ador) durch die

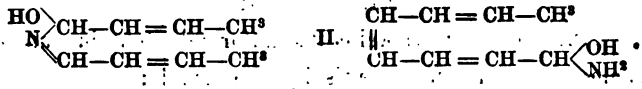
Synthese des Pikolins und Collidins die Zweifel gehoben, welche in dieser Beziehung noch übrig bleiben konnten. Die Untersuchungen von Anderson und von Baeyer deuten auf die Existenz isomerer Pyridinbasen; diese Isomerieen lassen sich indessen sehr leicht aus der Isomerie der entsprechenden Oxyaldine ableiten. So führen z. B. die drei oben angeführten Oxyaldine zu den folgenden vier Isomeren C^6H^9N:



Ich habe früher (a. a. O. S. 22) die Analyse eines Chloroplatinats mitgetheilt, welches ich damals auf Pikolin, C^6H^7N, bezog; dasselbe war indessen ohne Zweifel das Platinsalz einer Base C^6H^9N, und wahrscheinlich der durch Formel I. ausgedrückten. Man sieht leicht ein, dafs sich für diese Formel noch andere Isomerieen ergeben, sobald man annimmt, dafs das Hydroxyl den Wasserstoff zur Wasserbildung auch aus entfernter liegenden Gruppen entnehmen könne.

Das hier für das Oxytrialdin Bemerkte findet zunächst auf das Oxytetraldin (a. a. O. S. 10) Anwendung. Die Formel, welche ich früher für diese Base gegeben habe, nimmt bereits eine Verkettung durch Kohlenstoff an (a. a. O. S. 17), aber bezüglich der Function des Stickstoff und Sauerstoffs scheint mir jene Formel nicht mehr zulässig. Ich nehme mit Baeyer an, dafs das Oxytetraldin von zwei Croton-

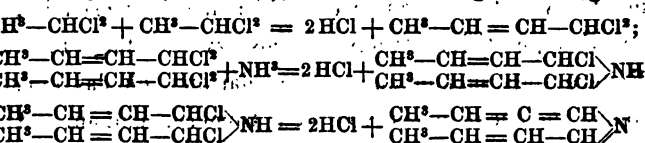
aldehydresiduen abzuleiten sei. Analog den Formeln für Oxytrialdin gelangt man daher zu folgenden zwei Formeln für Oxytetraldin:



Die Formel II. führt durch Entwässerung zu zwei noch Amidwasserstoff enthaltenden Basen; da nun das von Baeyer und Ador (diese Annalen CLV, 294) aus Oxytetraldin dargestellte Collidin keinen solchen typischen Wasserstoff mehr enthält, so muſs diese Base von Formel I. abgeleitet werden, und die Formel des Collidins, welche Baeyer und Ador aus ihren Versuchen nicht ableiten zu können glauben, ist sehr wahrscheinlich die folgende:

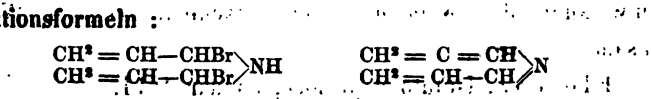
Andere isomere Basen können noch entstehen, wenn ein Acetaldehydresiduum in verschiedenartiger Weise mit dem Residuum eines dreifach-condensirten Acetaldehyds, C^6H^8O, zusammentritt.

Zu obiger Formel des Collidins führt auch seine Bildung aus Chloräthyliden (Krämer), wie sich aus Folgendem ergiebt:

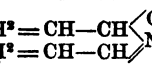


In gleicher Weise erklärt sich die Bildung des Pikolins aus Tribromallyl:

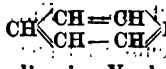
Dibromdiallylamin und Pikolin erhalten hiernach die Constitutionsformeln:



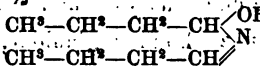
und letztere Formel erhält man ebenfalls aus dem Acrolein-ammoniak

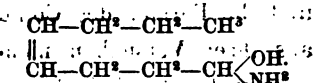


Die eben entwickelte Pikolinformel steht in nahem Zusammenhang mit Körner's Pyridinformel:

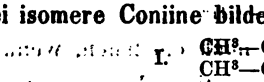


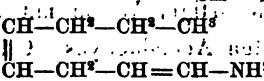
Wenden wir nun die im Vorhergehenden dargelegten Verhältnisse auf die Synthese des Coniins an, so haben wir zunächst die folgenden beiden Verkettungen zweier Butyraldehydresidua:

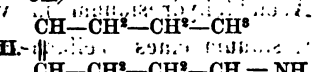
I. 

II. 

Diese beiden Butyroxyaldine können durch Entwässerung drei isomere Coniine bilden:

I. 

II. 

III. 

Formel III ist wohl diejenige des natürlichen Coniins, in welchem noch *ein* ersetzbares Wasserstoffatom vorhanden und für welches durch Wertheim nachgewiesen ist, dafs die Gruppe C^8H^{14} (Conylen) als zweiwerthig functionirt. Weitere Untersuchungen werden darthun, ob das künstliche Coniin vielleicht eines von den Isomeren enthält. Andere Isomere des Butyrylconiins können noch mit Isobutylaldehyd oder mit einer Mischung von Isoaldehyd mit normalem entstehen. Eine grofse Anzahl anderer isomerer Verbindungen werden ferner noch entstehen können, wenn die Residua von Acet- oder Propionaldehyd mit den Residuen von normalem oder anomalem Capron- resp. Valeraldehyd vermittelst der Einwirkung des Ammoniaks in verschiedenartigster Weise zusammentreten.

Florenz, Istituto superiore, Januar 1871.

Aus Phosphorsalz krystallisirte Titansäure ist nicht Anatas;

von *A. Knop.*

Die schönen Versuche von G. Rose „über die Darstellung krystallisirter Körper vermittelst des Löthrohres", besonders über die der *Titansäure* in ihren verschiedenen allotropischen Zuständen (Monatsber. d. Kgl. Academie der Wissensch. zu Berlin, Juli 1867) regten mich an, dieselben Versuche im gröfseren Mafsstabe mit einem Perrot'schen Gasschmelzofen, den ich im Laboratorium des mineralogischen Cabinets am Carlsruher Polytechnikum habe aufstellen lassen, zur Ausführung zu bringen. Die Wirkung dieses Ofens ist eine sehr befriedigende. Ich habe darin z. B. den Tridymit mit Leichtigkeit, sowohl durch Schmelzen von Borax oder Phosphorsalz mit Silicaten als auch mit Kieselguhr, gut krystallisirt darstellen können.

Dafs ich die von Rose beschriebenen Krystallisationen in gröfseren Quantitäten zu erhalten wünschte, lag in der Hoffnung, so grofse Individuen aus den Schmelzen zur Ausscheidung gelangen zu lassen, dafs an ihnen goniometrische Messungen vorgenommen werden könnten, oder dafs durch Erzeugung mannigfaltigerer Flächencombinationen, durch Bestimmung des specifischen Gewichtes und anderer physikalischer Eigenschaften gewisse Unsicherheiten des Urtheils beseitigt werden möchten, mit denen die Beobachtung mikroscopischer Objecte behaftet zu sein pflegt.

Titansäure ist aus Boraxschmelze leicht und schön krystallisirt zu erhalten. Die Krystalle stellen sich dar theils als wohlgebildete Combinationen $\infty P.P$, theils in Gestalt langer feiner Prismen (Sagenitform) oder knieförmiger Zwillinge. Titansäure aus Phosphorsalzschmelze krystallisirt soll

nach G. Rose tafelförmige Krystalle geben, welche er als dem Anatas angehörig betrachtet. Indessen ist der Beweis dafür nicht geliefert. Rechtwinkelige Parallelopipede, wie sie in den aus Phosphorsalz ausgeschiedenen Krystallen vorliegen, würden nur unter der Bedingung etwas über ihr Krystallsystem aussagen, wenn man voraussetzen dürfte, dafs je zwei an ihnen auftretende Parallelflächen eine gleiche Anzahl von Molecularebenen einschlössen, in Folge dessen die Kantenlängen die relativen Moleculardistanzen oder Axenverhältnisse darstellten. Diese Bedingungen sind aber in Wirklichkeit nicht erfüllt.

Von dem von Rose für Anatas gehaltenen Körper habe ich eine Quantität von etwa 10 Grm. dargestellt. Die gröfsesten seiner Krystalle haben etwa $^1/_3$ Millimeter gröfseste Seitenlänge. Von solchen Dimensionen sind sie von honiggelber Farbe, durchsichtig und von glasartigem Demantglanz. Ihr Verhalten zum polarisirten Lichte spricht nicht zu Gunsten eines quadratischen Systems. Wenn der einzelne Krystall auch nicht grofs genug ist, um ihn nach drei rechtwinkelig zu einander stehenden Richtungen ohne feineren Apparat orientiren zu können, so ist doch die Wahrscheinlichkeit vorhanden, dafs wenn man eine Summe von Krystallen der Art auf eine ebene Unterlage streut, alle drei Axenrichtungen in verschiedenen Individuen normal zu dieser Unterlage vertreten sein werden. So oft man nun den Versuch auch wiederholt, zeigen alle Individuen stets ausgezeichnete Polarisationsfarben bei gekreuztem Nikol. Das deutet wenigstens mit grofser Wahrscheinlichkeit auf ein *rhombisches System*.

Entscheidender für die Erkennung der Natur dieses Körpers ist die Bestimmung des specifischen Gewichtes. Während Anatas die geringste Eigenschwere unter den trimorphen Modificationen der Titansäure zeigt, nämlich 3,890 bis 3,927, erhielt ich bei drei Versuchen für den aus Phos-

phorsalz auskrystallisirten Körper das specifische Gewicht 2,9. Für diese Bestimmungen wurden 2,299 Grm. Substanz angewandt. Eine fremdartige Substanz war mit dem Mikroscope unter den Krystallen nicht zu entdecken. Sie zeigte sich durchaus homogen. Ob nun dieser Körper eine neue Modification der Titansäure oder eine chemische Verbindung sei, das liefs sich nur durch die Analyse entscheiden. Für den Zweck derselben wurde eine Menge von nahe 1 Grm. mit kohlensaurem Kali aufgeschlossen, was leicht und vollständig gelang. Die klare Schmelze wurde nach dem Erstarren und Erkalten mit Salzsäure zersetzt und die Lösung mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Die Titansäure fiel vollständig in gut filtrirbarer Form. Das Filtrat enthielt aber noch *Phosphorsäure*, welche als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde bestimmt wurde. Diese nach der Wägung in Salpetersäure gelöst gab mit molybdänsaurem Ammoniak den für Phosphorsäure characteristischen gelben Niederschlag. Die Analyse ergab:

TiO_2	63,78
PO_5	36,41
	100,19.

entsprechend dem Aequivalentverhältnifs $3TiO_2 + PO_5$.

$3TiO_2$	123	auf 100	berechnet	63,4
PO_5	71	„	„	„	36,6
	194				100,0.

Nach diesen Resultaten sind die aus Phosphorsalzschmelze krystallisirten tafelförmigen Individuen *kein Anatas*, sondern *phosphorsaure Titansäure*.

Ob die von Gustav Wunder (Journal f. prakt. Chem. [2] II, 1870, 206 ff.) unter analogen Verhältnissen dargestellten, in ihrer Form mit phosphorsaurer Titansäure übereinstimmenden Krystalle von Zinn- und Zirkonsäure ebenfalls phosphorsaure Verbindungen sind, oder nicht, das müssen fernere Versuche aufklären.

Carlsruhe, 12. Januar 1871.

Neues Auflösungsmittel des Indigotins;

von *A. A. de Aguiar* und *Alex. Bayer**).

Jeder, der sich mit der Reindarstellung des Indigotins beschäftigt hat, mufs uns beistimmen, dafs die bis jetzt angewandten Methoden kein befriedigendes Resultat geben, und zwar aus dem Grunde, weil keine recht geeignet ist, eine ordentliche Krystallisation zu liefern, ohne dafs diese mit Zersetzungsproducten verunreinigt wäre. Trotz der Vorzüge, welche die Methode von Fritzsche bietet, und wenn wir am Ende auch durch Sublimation erkennbare Krystalle erhalten, so sind diese Methoden doch nicht frei von dem oben erwähnten Uebelstand.

Man wird deshalb leicht die Wichtigkeit eines Verfahrens einsehen, welches uns das reine Indigotin liefert, ohne dafs man nöthig hat, zu so langwierigen Operationen seine Zuflucht zu nehmen. Durch eine Reihe von Versuchen, welche wir über das Indigotin angestellt haben, ist es uns gelungen, ein Lösungsmittel zu finden, welches das Indigotin in grofser Menge aufnimmt und es in schönen Krystallen anschiefsen läfst, während die anderen Stoffe, mit welchen der Indigo des Handels verunreinigt ist, in Lösung bleiben.

Eine der wichtigsten Eigenschaften des Indigotins ist, dafs es von den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht aufgenommen wird. Weder Wasser, noch Alkohol, noch Aether, weder fette noch ätherische Oele oder verdünnte Säuren und Alkalien lösen es in der Kälte oder Wärme auf. Wenn concentrirte Schwefelsäure es löst, so ist es doch aus diesem

*) Aus dem Jornal de sciencias mathematicas, physicas e naturaes, in Uebersetzung aus dem Portugiesischen durch H. Schneider und K. J. Bayer mitgetheilt.

Lösungsmittel nicht unverändert abscheidbar; und wenn Kreosot und Phenylsäure es bei ihrem Siedepunkte in geringer Quantität aufnehmen, so scheidet es sich aus diesen Flüssigkeiten nur in Flocken aus. Essigsäureanhydrid, dem man einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure hinzufügt, ist das einzige Lösungsmittel, welches das Indigotin unverändert löst. Diese Lösung stellt eine tiefblaue Flüssigkeit dar, aus welcher sich das Indigotin bei Zusatz von Wasser unverändert abscheidet.

Dieser Weg war bis jetzt der einzige, welcher uns die ursprüngliche Substanz gleich lieferte, ohne dafs es nöthig war, das Indigblau zuerst zu reduciren.

Das neue Auflösungsmittel, welches wir entdeckten, ist ein ziemlich gewöhnliches und bekanntes Product, eine organische Base, die sich bei der Zersetzung des Indigo durch die Hitze bildet, oder besser, wenn Kalihydrat und Hitze gleichzeitig auf den Indigo wirken; es ist das Anilin. Diese Flüssigkeit liefert uns das Indigotin aus käuflichem Indigo rein, schon nach der ersten Krystallisation, wenn das Handelsproduct von guter Qualität war, oder nach der zweiten Krystallisation, wenn es weniger gut war. — Wir verfahren in folgender Weise.

Wir pulverisiren den käuflichen Indigo, übergiefsen ihn in einem Kolben mit reinem Anilin, und erhitzen die Flüssigkeit zum Kochen. Die organische Base löst fast augenblicklich den Farbstoff und verwandelt sich in eine tiefblaue Flüssigkeit, die der einer concentrirten Lösung von Indigo in Schwefelsäure ähnlich sieht. Wir filtriren durch Papier und behandeln den Rückstand auf gleiche Weise so oft, als sich das Anilin noch färbt; in dem Mafse als sich die Lösung abkühlt, innerhalb einiger Stunden, schiefsen die meisten Indigokrystalle an, während die Flüssigkeit eine schwarze Farbe annimmt, was uns eine vollständige Trennung von den

fremden färbenden, das Indigotin begleitenden Stoffen anzeigt.

Zum Zwecke sehr genauer Untersuchungen lösen wir die erhaltenen Krystalle zum zweitenmale in Anilin, welche Lösung nach dem Erkalten das Indigotin so rein liefert, wie man es auf andere Weise nicht erhalten kann. Diese Krystalle geben wir auf ein Filter, waschen sie mit Alkohol, um sie vollständig von Anilin zu befreien, und trocknen sie bei 110° C.

So dargestellt zeigt sich das Indigotin in seinem gewöhnlichen Habitus mit kupferrothem Reflex und sehr lebhaftem Glanz.

Chemisch rein ist es eine der schönsten Substanzen, die die Chemie kennt, und wetteifert es durch sein Aussehen mit dem durch Sublimation erhaltenen Indigotin.

Wir suchten auch noch andere Flüssigkeiten, die das Anilin ersetzen könnten, sind jedoch zu keinem günstigen Resultate gekommen; wir hatten indessen dabei Gelegenheit zu bemerken, dafs sowohl Benzol als auch Chloroform das Indigotin in geringer Menge beim Erwärmen auflösen und dieses beim Erkalten wieder in Form von Flocken fallen lassen.

Auch fanden wir, dafs — wenn auch das Gegentheil behauptet wird — sowohl Alkohol als auch namentlich Aether bei der Siedehitze das Indigotin in geringer Menge zu lösen im Stande ist.

Ueber die bromhaltigen Derivate des Essigsäure-Anhydrids;

von *H. Gal* *).

Alle bis jetzt gemachten Versuche, die brom- oder chlorhaltigen Derivate der Säure-Anhydride zu erhalten, sind fruchtlos gewesen; bekanntlich findet keine Substitution statt, wenn man das Brom direct z. B. auf Essigsäure-Anhydrid einwirken läfst, sondern diese Verbindung zersetzt sich unter Bildung eines Gemisches von Acetylbromür und Monobromessigsäure. Die folgende Formel giebt für diese Reaction einen Ausdruck:

$$C_8H_6O_6 + 2\,Br = C_4H_3O_2Br + C_4H_3BrO_4\ **).$$

Bei der Unmöglichkeit, eine directe Substitution zu bewirken, war also daran zu denken, wie man auf einem Umwege die bromhaltigen Derivate der Säure-Anhydride darstellen könne. Die Untersuchung dieser Derivate bot um so mehr Interesse, als man hoffen durfte, unter ihnen das erste Substitutionsglied zu finden, wodurch das Aequivalent der Säure-Anhydride in definitiver Weise festgestellt würde.

Das von Gerhardt für die Darstellung der Säure-Anhydride angegebene allgemeine Verfahren besteht darin, das Chlorür eines Säureradicals auf das entsprechende Kali- oder Natronsalz einwirken zu lassen; man begreift leicht, dafs bei Anwendung eines Chlorürs, in welchem bereits Wasserstoff durch Chlor substituirt ist, ein Anhydrid sich bilden wird, in welchem ein oder mehrere Aequivalente Wasserstoff durch dieselbe Anzahl von Aequivalenten Chlor ersetzt sein werden.

*) Compt. rend. LXXI, 272.

**) Vgl. diese Annalen CXXXI, 374 und CXXV, 128.

Die hier mitzutheilenden Versuche beziehen sich nur auf das Essigsäure-Anhydrid, und bei der Schwierigkeit, die chlorhaltigen Derivate des Acetylchlorürs zu erhalten, habe ich mich der bromhaltigen Derivate desselben Radicals bedient.

Ich habe einfach-gebromtes Acetylbromür ($C_4H_2BrO_2$, Br) auf geschmolzenes und gepulvertes essigsaures Natron einwirken gelassen; das Gemische erhitzte sich und ich habe das Ganze der Destillation unterworfen; es ging eine Flüssigkeit über, welche nach der Rectification bei 137° ins Sieden kam; die Temperatur stieg allmälig bis zu 245°; hier blieb sie stationär, und ich konnte eine Flüssigkeit aufsammeln, welche bei der Analyse Zahlen ergab, die der Formel des zweifach-gebromten Essigsäure-Anhydrids, $C_8H_4Br_2O_6$, entsprechen:

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	18,4	18,0
Wasserstoff	1,5	1,8
Brom	61,5	61,3.

Die zwischen 137 und 250° siedende Flüssigkeit besteht grofsentheils auf Essigsäure-Anhydrid.

Die Bildung dieser Körper erklärt sich leicht: es ist nämlich wahrscheinlich, dafs bei der Einwirkung des einfach-gebromten Acetylbromürs auf das essigsaure Natron zuerst einfach-gebromtes Essigsäure-Anhydrid gemäfs der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Na\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_4H_2BrO_2\\Br\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_2BrO_2\end{matrix}\right\}O_2 + NaBr$$

entsteht und diese Verbindung sich unter dem Einflusse der Wärme in folgender Art umsetzt:

$$2\left\{\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_2BrO_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_4H_2BrO_2\\C_4H_2BrO_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Das zweifach-gebromte Essigsäure-Anhydrid erstarrt noch nicht bei 0°. In Wasser gegossen sinkt es zu Boden und verschwindet dann allmälig unter Umwandlung zu Mono-

bromessigsäure. Man kann diese letztere Säure gut krystallisirt erhalten, indem man das zweifach-gebromte Anhydrid der feuchten Luft aussetzt. Die neue Verbindung löst sich in Alkohol unter Freiwerden von Wärme und Bildung von Monobromessigsäureäther.

Es begreift sich, dafs man bei Anwendung von zweifach- und von dreifach-gebromtem Acetylbromür das vierfach-gebromte Essigsäure-Anhydrid oder das Bibromessigsäure-Anhydrid und das sechsfach-gebromte Essigsäure-Anhydrid oder das Tribromessigsäure-Anhydrid erhalten würde. Ich habe nicht geglaubt, diese Untersuchungen weiter fortsetzen zu sollen, da ich bei dem Beginne derselben hauptsächlich die Absicht hatte, die Gewinnung der Verbindung $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_2BrO_2\end{matrix}\right\}O_2$ zu versuchen, welche sich wahrscheinlich bei der von mir beschriebenen Reaction bildet, aber welche sich leider unter der Einwirkung der Wärme in der von mir angegebenen Weise zersetzt.

Ausgegeben am 20. März 1871.

Derjenige von uns, welcher während der letzten zwanzig Jahre in Giefsen und dann in Heidelberg für die Redaction der Annalen thätig gewesen ist, wird an der Weiterführung derselben durch die Rücksicht auf die Vollendung anderer ihn beschäftigender Arbeiten verhindert. Die Annalen werden fortan in München redigirt, wo dem Einen von uns hierfür die Herren Erlenmeyer und Volhard zugetreten sind. Beiträge für die Annalen können wie bisher an jeden der Herausgeber eingesendet werden.

F. Wöhler. J. Liebig. H. Kopp.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

F. WÖHLER, J. LIEBIG, H. KOPP,
E. ERLENMEYER, J. VOLHARD.

BAND CLVIII.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1871.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

F. WÖHLER, J. LIEBIG, H. KOPP,
E. ERLENMEYER, J. VOLHARD.

NEUE REIHE. BAND LXXXII.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1871.

Inhaltsanzeige des CLVIII. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Ueber Isomerieen der aromatischen Säuren; von H. Hübner.

1) Beiträge zur Kenntnifs der Brom- und Dibrombenzoësäure; von Ed. Angerstein 1

2) Ueber die Entstehungsbedingungen der Orthomonobrombenzoësäure; von L. H. Friedburg . . . 19

Schlufsbetrachtungen zu den vorhergehenden Untersuchungen; von H. Hübner 33

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Aldehyd; von G. Krämer und A. Pinner 37

Beiträge zur Kenntnifs der Schwefelstickstoffsäuren; von Ad. Claus 52

Ueber Maulbeerblätter aus Turkestan; von Dr. E. Reichenbach 92

Ueber Seidenraupenkrankheit, nachträgliche Bemerkungen zur vorstehenden Abhandlung; von Justus v. Liebig 96

Ueber den Siedepunkt und das specifische Volum des Allylalkohols; von B. Tollens 104

Umwandlung von Ameisensäure in Methylalkohol; von Ad. Lieben und A. Rossi 107

Zur Bestimmung der Kohlensäure im Brunnenwasser; von Karl Knapp 112

Ueber die Excremente der gemeinen Fledermaus; von Dr. Popp 115

Ueber Buttersäure verschiedenen Ursprungs; von C. Grünzweig 117

Ueber die Zersetzung von Cyan durch alkoholische Salzsäure; von J. Volhard 118

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CLVIII. Bandes erstes Heft.

Ueber Isomerieen der aromatischen Säuren;

von *H. Hübner.*

IV.

Die nachfolgenden, auf meine Veranlassung ausgeführten Untersuchungen bedürfen an einigen Punkten noch des Ausbaues; da es mir aber in der nächsten Zeit nicht möglich ist, denselben vorzunehmen, so mufsten sie in dieser Fassung veröffentlicht werden.

1) Beiträge zur Kenntnifs der Brom- und Dibrombenzoësäure;

von *Ed. Angerstein.*

I. Ueber die durch Einwirkung von Brom auf benzoësaures Silber entstehende Brombenzoësäure.

Peligot gab die erste Methode zur Darstellung einer Brombenzoësäure an *). Er liefs Brom auf trockenes benzoësaures Silber einwirken. Es fehlen jedoch seinen Angaben alle analytischen Belege.

*) Diese Annalen XXVIII, 246.

Die Gründe, welche mich zur genaueren Untersuchung dieser Säure veranlafsten, sind folgende:

Peligot giebt den Schmelzpunkt seiner auf obigem Wege erhaltenen Brombenzoësäure auf 100° an. Wäre dieselbe unzweifelhaft rein gewesen, so könnte sie wohl die noch unbekannte Bromsalylsäure sein, da die Brombenzoësäure und Parabrombenzoësäure einen ungleich höheren Schmelzpunkt zeigen (153° und 251°). Es wäre aber auffallend, dafs der Eintritt von Brom den Schmelzpunkt der Benzoësäure hinunterdrücken sollte. Auch war die Möglichkeit vorhanden, dafs die Atomgruppe (COOAg) den Eintritt des Broms in anderer Weise, wie das Carboxyl der Benzoësäure und das Methyl des Toluols, beeinflufst.

Eine solche Auffassung des Hergangs schien mir nach der merkwürdigen Angabe von Reinecke *), welcher gefunden zu haben glaubt, dafs bei der Einwirkung von Brom auf Benzamid zwei isomere Brombenzoësäuren entstanden seien, durchaus nicht unmöglich (siehe Seite 26).

Die hier besprochene Ansicht schien ferner durch Kekulé's Untersuchung der Peligot'schen Brombenzoësäure unterstützt zu werden **). Kekulé untersuchte die Einwirkung von schmelzendem Aetzkali auf Brombenzoësäure und erhielt unter diesen Umständen Salicylsäure. Auch Kolbe und Lautemann geben an, dafs sie eben so wie aus Metachlorbenzoësäure (Chlorsalylsäure) aus der der Brombenzoësäure entsprechenden Chlorbenzoësäure mit Aetzkali Salicylsäure erhalten hätten ***). Diese Chemiker scheinen

*) Zeitschrift für Chemie 1866, 367.

**) Diese Annalen CXVII, 159.

***) Daselbst CXV, 186.

das Entstehen der Metaoxybenzoësäure (Salicylsäure) freilich nur mittelst der bekannten Eisenchloridfärbung nachgewiesen zu haben.

Bedenkt man, dafs alle neueren Arbeiten, besonders die Untersuchungen von Beilstein über die isomeren Chlorbenzoësäuren, gezeigt haben, dafs man aus der Benzoësäure bei unmittelbarer Vertretung von Wasserstoff im Kohlenwasserstoff derselben nie Glieder der Metareihe dieser Säure erhält (mit der einen Ausnahme des angeführten Versuchs von Reinecke), so wird man einsehen, dafs es nöthig ist, die Brombenzoësäure von Peligot genauer zu untersuchen.

Während ich mit dieser Untersuchung beschäftigt war, erschien eine Arbeit von Barth *), in welcher ausgeführt wird, dafs man aus Brombenzoësäure, über deren Darstellung nichts angegeben ist, beim Schmelzen mit Kalihydrat geringe Mengen von Salicylsäure bekäme. Sehr schnell auf diese Abhandlung folgte aber eine andere von Wislicenus und Dembey **), in welcher nachgewiesen wurde, dafs die der Brombenzoësäure entsprechende Chlorbenzoësäure, aus Benzoësäure und Antimonchlorid erhalten, beim Schmelzen mit Kali nicht Salicylsäure, sondern Oxybenzoësäure liefert. Wislicenus und Dembey haben in ihrer Abhandlung endlich auch darauf aufmerksam gemacht, dafs man aus dem Entstehen der violetten Färbung, bei Zusatz von Eisenchlorid zu der gelösten und angesäuerten Schmelze von Chlorbenzoësäure mit Kali, durchaus nicht auf das Vorhandensein von Metaoxybenzoësäure schliefsen darf. Es ist einleuchtend, dafs beim Schmelzen von Chlor- oder Brombenzoësäure mit Kali sehr leicht Phenol entstehen kann, welches, wie bekannt, mit Eisenchlorid ebenfalls eine blaurothe Färbung giebt:

$$C_6H_4ClCOOK + 2(KOH) = C_6H_5OH + CO(OK)_2 + KCl.$$

*) Diese Annalen CXLVIII, 32.

**) Daselbst CXLVIII, 221.

Wäre die Salicylsäure nicht flüchtig, so könnte man leicht durch Destillation mit Wasser das Phenol von ihr trennen und dasselbe dann im Destillat nachweisen.

Ein Versuch mit reiner Salicylsäure hat mir aber gezeigt, dafs sie von Wasserdämpfen mitgerissen wird.

Trotzdem es hiernach scheinen möchte, als entstände beim Schmelzen von Kali mit der nach Peligot dargestellten Brombenzoësäure *keine* Salicylsäure, so wird Seite 23 nachgewiesen werden, dafs unter diesen Umständen allerdings Salicylsäure entsteht, diese Bildung aber keinen Rückschlufs auf die Natur der Brombenzoësäure zuläfst.

Zur Darstellung der Brombenzoësäure wählte ich folgenden Weg:

Benzoësaures Silber, erhalten durch Ausfällen von benzoësaurem Baryum mit salpetersaurem Silber, wurde, gut ausgewaschen und vollständig getrocknet, in einem geschlossenen Gefäfse der Einwirkung von Bromdampf im Sonnenlichte ausgesetzt. Die auf der Masse des Silbersalzes sich bildende Kruste mufste mehrmals zerstofsen und gelockert werden, wenn die Umsetzung eine möglichst vollständige werden sollte. Wird über dem Silbersalz der Dampf von Brom deutlich sichtbar, so ist die Einwirkung beendigt, die wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen vor sich geht:

$$C_6H_5COOAg + Br_2 = C_6H_4BrCOOAg + HBr;$$
$$C_6H_4BrCOOAg + HBr = C_6H_4BrCOOH + AgBr.$$

Aus dem hellgelben Gemisch der gebromten Säure und Bromsilber wurde die Säure mit Aether ausgezogen und derselbe im Wasserbade abdestillirt.

Da aber das benzoësaure Silber leicht etwas Feuchtigkeit zurückhält, so ist meist etwas Benzoësäure mit der Brombenzoësäure vermischt. Diese Benzoësäure übersah Peligot, und es ist bekannt, dafs eine verhältnifsmäfsig kleine Bei-

mischung von Benzoësäure den Schmelzpunkt der Brombenzoësäure oft unter 100° hinabdrückt (siehe Seite 22). Es ist daher erklärlich, wenn Peligot den Schmelzpunkt seiner wie es scheint nicht gereinigten Brombenzoësäure zu niedrig angiebt.

Fast alle Benzoësäure kann man entfernen, wenn man das Säuregemisch vier bis fünf Stunden lang mit Wasser destillirt. Die mit Wasserdämpfen leichter flüchtige Benzoësäure ist dann ziemlich vollständig in die Vorlage getrieben.

Die in dem Kolben zurückbleibende Säure führte ich durch Kochen mit in Wasser aufgeschlämmtem kohlensaurem Baryum in das Baryumsalz über. Dieses wurde wiederholt umkrystallisirt und dann die Säure aus dem Salze abgeschieden.

Diese Säure zeigte genau denselben Schmelzpunkt, wie die aus Brom und Benzoësäure erhaltene Brombenzoësäure (152 bis 153°). Die Säure nahm erst nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser das Ansehen der gewöhnlichen Monobrombenzoësäure an. Um die Reinheit der Säure zu beweisen, wurde folgende Verbrennung ausgeführt:

0,2092 Grm. Säure gaben 0,0490 Wasser, entsprechend 0,00582 Wasserstoff, und 0,3228 Kohlensäure, entsprechend 0,08803 Kohlenstoff.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	41,89	42,05
H_5	5	2,48	2,54
Br	80	39,80	—
O_2	32	15,83	—
	201	100,00.	

Das Baryumsalz bildet kleine farblose glatte Nadeln und enthält, wie folgende Wasserbestimmung zeigt, 4 Mol. Krystallwasser.

Das zwischen Papier abgepreſste, drei Tage an der

Luft getrocknete Salz zeigte auf 140° erhitzt folgenden Wasserverlust:

0,3978 Grm. Salz verloren 0,0443 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
$(C_7H_4BrO_2)_2Ba$	537	88,18	—
$+ 4H_2O$	72	11,82	11,13
	609	100,00.	

Mit dem wasserfreien Baryumsalz machte ich eine Brom- und eine Baryumbestimmung:

0,2379 Grm. Salz gaben 0,1662 Bromsilber, entsprechend 0,0707 Brom.

0,1156 Grm. Salz lieferten 0,0495 schwefelsaures Baryum, entsprechend 0,0291 Baryum.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	31,29	—
H_4	4	1,49	—
Br	80	29,79	29,71
O_2	32	11,92	—
$\frac{1}{2}Ba$	68,5	25,51	25,17
	268,5	100,00.	

Es war nun noch nöthig, das noch unbekannte Baryumsalz der nach dem Reinecke'schen Verfahren dargestellten Brombenzoësäure mit dem obigen Salz zu vergleichen.

Ich erhielt aus dieser Säure ebenfalls platte gerade glänzende Nadeln, die auch, wie folgende Bestimmung nachweist, 4 Mol. Krystallwasser enthielten.

0,4504 Grm. Salz verloren nach zweitägigem Trocknen über Schwefelsäure bei 140° 0,0517 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
$(C_7H_4BrO_2)_2Ba$	537	88,18	—
$+ 4H_2O$	72	11,82	11,47
	609	100,00.	

Da die Brombenzoësäure aus Brom und Benzoësäure

zur Zeit, als diese Abhandlung geschrieben wurde *), noch nicht genauer untersucht war, so habe ich die so scharf gekennzeichnete Bromnitrobenzoësäure aus der Peligot'schen Brombenzoësäure dargestellt.

Die Brombenzoësäure wurde durch Auflösen in starker Salpetersäure in die Nitrosäure übergeführt und diese durch Sättigung mit kohlensaurem Natrium in das Natriumsalz verwandelt. Das Salz zeigte genau dieselben Eigenschaften, wie das bekannte β-bromnitrobenzoësaure Natrium. Aus der stark eingeengten Lösung des Salzes krystallisirt dasselbe in langen Nadeln, die leicht die ganze Flüssigkeit erstarren machen; beim Umrühren verschwinden die Nadeln und es bilden sich kleine Tafeln. Wird die gesättigte Lösung dieser Tafeln mit einem solchen Krystall berührt, so erhält man fast augenblicklich grofse langgestreckte flache Krystalle. Die aus diesem Salze abgeschiedene Säure schmilzt genau, früheren Angaben entsprechend **), bei 139 bis 140°.

Nach dieser Untersuchung mufs man die nach Peligot's Weise dargestellte Brombenzoësäure für die bekannte, aus Brom und Benzoësäure darzustellende halten.

II. Versuch zur Prüfung, ob bei der Umwandlung der β-Bromnitrobenzoësäure in Metaamidobenzoësäure noch andere Amidobenzoësäuren entstehen.

In neuester Zeit findet man oft Fälle aufgeführt, die uns Beispiele dafür liefern, dafs Verbindungen bei verhältnifsmäfsig sehr milder Behandlung mit gewissen Reagentien in isomere Verbindungen übergehen. Ich erinnere nur an

*) In letzter Zeit hat Reinecke in der Zeitschrift für Chemie über brombenzoësaure Salze übereinstimmende Untersuchungen mit den hier beschriebenen veröffentlicht.

**) Diese Annalen CXLIII, 234.

das beachtungswerthe Beispiel des Uebergangs der Hydromellithsäure in Isohydromellithsäure, welches wir Baeyer verdanken *). Sehr bekannt ist auch die Umwandlung von Oleïnsäure in die isomere Elaïdinsäure. Aus diesem Grunde hielt ich es für nöthig, die oben angeführte Frage zu beantworten, um die Uebergänge der Brombenzoësäure in ihre isomeren Abkömmlinge nach allen Richtungen hin zu erforschen und sie so für theoretische Betrachtungen immer geschickter zu machen.

Zu diesem Zwecke wurden 3,445 Grm. ganz reines, schön krystallisirtes und farbloses bromnitrobenzoësaures Natrium, dessen Säure genau bei 140 bis 141° schmolz, in einem geräumigen Kolben mit Zinn und Salzsäure gekocht, und zwar so lange unter Zusatz von neuen Mengen Zinn und etwas Alkohol (um die schwerlösliche Bromamidobenzoësäure in Lösung zu halten und so der Wasserstoffeinwirkung zugänglicher zu machen) bis sich beim Erkalten und Verdünnen keine Bromamidobenzoësäure mehr abschied. Hierauf wurde das Zinn vollständig mit kohlensaurem Natrium ausgefällt und der Niederschlag sehr gut mit kochendem Wasser ausgewaschen. Die stark eingeengte Lösung wurde dann mit Essigsäure angesäuert und mit essigsaurem Kupfer gefällt. Es wurde sogleich ein kaum löslicher hellgrüner Niederschlag des metaamidobenzoësauren Kupfers erhalten, den man leicht vollständig mit Wasser auswaschen konnte. Dieser Niederschlag wog, gut getrocknet 1,6 Grm., und da man ihn nicht auf ein gewogenes Filter gebracht hatte, sondern ihn nur, um sein Gewicht zu bestimmen, möglichst vollständig vom Filter entfernte, so mufs diese Zahl kleiner als das Gewicht des gebildeten Kupfersalzes sein, und kommt

*) Zeitschr. f. Chem. 1868, 720; auch Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft, Berlin 1868, 119.

daher die gefundene Menge Salz der für die angewendete Menge bromnitrobenzoësaures Natrium berechneten Menge von 2,1 Grm. Kupfersalz sehr nahe.

Es kam nun darauf an, nachzuweisen, ob diese Säure einzig und allein Metaamidobenzoësäure sei. Um diesen nicht ganz leichten Nachweis zu liefern, wurde das Kupfersalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die wässerige Lösung der Amidosäure über Schwefelsäure vollständig eingetrocknet. Es entstanden zunächst Krystallblätter, wie sie die Anthranilsäure häufig bildet. Diese zeigten, nicht durch Papier verflüchtigt und obgleich sie bräunlich waren, den Schmelzpunkt 138 bis 140°; sublimirt bildeten die Schuppen glänzende Nadeln, die bei 141 bis 143° schmelzen. Die Schuppen gingen umkrystallisirt in lange derbe Nadeln über. Aus der Mutterlauge, aus der sich zuerst die Blätter abgeschieden hatten, bildeten sich beim gänzlichen Eintrocknen lange hellbraune Nadeln. Diese schmelzen, sowohl für sich, wie durch Papier verflüchtigt, wodurch sie farblos wurden, bei 141 bis 143°, und zwar die sublimirte Säure stets bei etwas höherer Temperatur.

Aus diesem Versuche geht deutlich hervor, dafs bei der Umwandlung der β-Bromnitrobenzoësäure in Amidosäure nur eine, die Metaamidobenzoësäure, entsteht.

Man wird diesen Versuch für sehr beweisend halten, wenn man bedenkt, wie sehr gerade der Schmelzpunkt von Amidosäuren durch Verunreinigungen oder bei Vermengung mit anderen Amidosäuren hinuntergedrückt wird.

III. Dibrombenzoësäure, Dibromnitrobenzoësäure und Dibromamidobenzoësäure.

Dibrombenzoësäure, $C_6H_3Br_2COOH$.

Ich stellte zuerst immer, um zur Dibrombenzoësäure zu gelangen, Monobrombenzoësäure dar, die ich dann durch

weitere Bromsubstitution in Dibrombenzoësäure überführte. Später ging ich gleich von der Benzoësäure zur Dibrombenzoësäure über, da ich fand, dafs unter diesen Umständen die Menge des als Nebenproduct auftretenden Bromanils ($C_6Br_4O_2$) viel geringer ist, als bei der Einwirkung von Brom auf Monobrombenzoësäure. Als zweckmäfsige Verhältnisse zur Bildung der Dibrombenzoësäure haben sich folgende herausgestellt:

5 Grm. Benzoësäure wurden mit 13,4 Grm. Brom in zugeschmolzenen böhmischen Glasröhren, welche aufserdem zur Hälfte mit Wasser gefüllt waren, so lange auf 200 bis 230° erhitzt, bis die Farbe des Broms fast ganz verschwunden war. Nach dem Oeffnen der Röhren gofs ich die über der Säure befindliche Flüssigkeit ab und schmolz die unreine Dibrombenzoësäure heraus. Diese Säure wurde dann gepulvert und durch längeres Kochen mit kohlensaurem Baryum in das Baryumsalz übergeführt. Die aus der Glasröhre abgegossene Flüssigkeit ist mit gelben Flecken von Bromanil bedeckt und enthält etwas gelöste Dibrombenzoësäure. Um diese zu gewinnen sättigt man mit Natronlauge, wobei sich durch Bildung von bromanilsaurem Natrium ($C_6Br_2O_4Na_2$) die Lösung violett färbt. Durch Salzsäure fällt man dann die Dibrombenzoësäure aus, die ebenfalls in das Baryumsalz übergeführt wird, welches sich am Besten zur Reinigung der Säure eignet. Aber auch dieses Salz ist nur höchst schwer von dem mono- und tribrombenzoësauren Baryum, mit welchen man es immer vermischt erhält, zu trennen. Es ist daher nicht zu verwundern, dafs Reinecke die Dibrombenzoësäure in dem Gemisch der Brombenzoësäuren vollständig übersehen hat.

Auch mir ist es nur mit der gröfsten Mühe gelungen, das dibrombenzoesaure Baryum in kleiner Menge in reinem Zustande zu erhalten. Man mufs zu diesem Zwecke grofse

Mengen von Benzoësäure bromiren, die gebromten Säuren in das Baryumsalz überführen und von diesem die aus der eingeengten Lösung krystallisirende Salzmasse sammeln. Dann kann die Mutterlauge eingedampft und eine zweite Krystallisation ebenfalls gesammelt und zu der ersten gegeben werden. Diese brombenzoësauren Baryumsalze werden dann gelöst und das zuerst sich ausscheidende Salz wird abfiltrirt und als hauptsächlich aus tribrombenzoësaurem Baryum bestehend entfernt. Die sich dann abscheidenden mittleren Krystallisationen sind ziemlich reines dibrombenzoësaures Baryum und können durch Umkrystallisiren vollständig gereinigt werden. Auch hierbei ist es zweckmäfsig, die ersten Mengen der sich aus heifser Lösung abscheidenden Nadeln zu entfernen.

Aus dem reinen Baryumsalze wird die Dibrombenzoësäure durch Salzsäure abgeschieden; sie bildet dann kleine Nadeln, die bei 223 bis 227° schmelzen und unzersetzt sublimirbar sind. Die Säure ist in kaltem Wasser wenig löslich, leicht in Aether und Alkohol, aus welchen sie bei langsamem Verdunsten in feinen büschelförmig gruppirten Nadeln anschiefst. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Eine Brombestimmung der Säure ergab:

0,2396 Grm. Säure lieferten 0,3195 Bromsilber, entsprechend 0,1359 Brom.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	30,00	—
H_4	4	1,43	—
Br_2	160	57,14	56,72
O_2	32	11,43	—
	280	100,00.	

Dibrombenzoësaures Baryum, $(C_6H_3Br_2COO)_2Ba + 2H_2O$. — Das auf oben erwähnte Weise dargestellte dibrombenzoësaure Baryum bildet feine durchsichtige kurze Nadeln, die

bei der geringsten Verunreinigung undurchsichtig und gekrümmt erscheinen. Das Salz ist in Wasser ziemlich schwer löslich.

0,1870 Grm. Salz verloren, nachdem sie zwei Tage über Schwefelsäure im Exsiccator gelegen hatten, bei 140 bis 145° 0,0105 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
$(C_7H_3Br_2O_2)_2Ba$	695	95,08	—
$+ 2H_2O$	36	4,92	5,45
	731	100,00.	

Von dem wasserfreien Baryumsalz wurde eine Brom- und eine Baryumbestimmung gemacht:

0,1738 Grm. Salz gaben 0,1878 Bromsilber, entsprechend 0,0793 Brom.

0,6948 Grm. Salz gaben 0,2368 schwefelsaures Baryum, entsprechend 0,1392 Baryum.

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	168	24,46	—
H_6	6	0,86	—
Br_4	320	46,04	45,63
O_4	64	8,93	—
Ba	137	19,71	20,03
	695	100,00.	

Das Natriumsalz der Dibrombenzoësäure ist leicht löslich und krystallisirt schlecht.

Das hellgrüne Kupfersalz wird aus einer Lösung von dibrombenzoësaurem Ammoniak mit essigsaurem Kupfer gefällt.

Das Silbersalz bildet einen weifsen Niederschlag. Das Calciumsalz krystallisirt in schönen glänzenden Blättchen.

Ich versuchte auch durch Einwirkung von Brom auf monobrombenzoësaures Silber zur Dibrombenzoësäure zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurde brombenzoësaures Silber

in eine verschliefsbare geräumige Flasche gebracht und gleichzeitig in dieselbe eine mit Brom gefüllte offene Röhre gestellt und dann die Flasche dem Sonnenlichte ausgesetzt. Nach 14 Tagen wurde die Säure von dem entstandenen Bromsilber auf dieselbe Weise getrennt und gereinigt, wie es oben bei der Darstellung der Peligot'schen Brombenzoësäure angegeben worden ist. Es zeigte sich, dafs durchaus keine weitere Bromsubstitution stattgefunden hatte, da die dazu verwandte Brombenzoësäure immer den Schmelzpunkt von 153° behielt. Es bildeten sich dabei ein paar Tropfen eines mit Wasserdämpfen flüchtigen Oeles, welches die Augen sehr stark angriff. Leider war es in zu geringer Menge vorhanden, um eine Untersuchung zu gestatten. Aus der oben angeführten Abhandlung von Reinecke geht hervor, dafs er dieselben Erfahrungen gemacht hat.

Dibromnitrobenzoësäure, $C_6H_3Br_2NO_2COOH$.

Da Dibrombenzoësäure so schwer zu reinigen ist, so suchte ich nach einem Verfahren, um die nitrirten Brombenzoësäuren zu trennen. Es zeigte sich bald, dafs die Natronsalze derselben zur Trennung wohl geeignet sind. Es wurde daher noch etwas verunreinigte Dibrombenzoësäure getrocknet und fein zerrieben in möglichst concentrirte Salpetersäure eingetragen.

Der Eintritt der Nitrogruppe geht hier nicht so leicht vor sich, wie nach den Angaben von Hübner und Ohly*) bei der Monobrombenzoësäure. Bei dieser nämlich mufs beim Eintragen in Salpetersäure gekühlt werden, während bei der Dibrombenzoësäure eine Einwirkung überhaupt erst beim Erwärmen eintritt. Der vorhergehende Eintritt des

*) Diese Annalen CXLIII, 233.

Broms erschwert die Wasserstoffersetzung durch die Nitrogruppe.

Hat man die Dibrombenzoësäure vollständig in der Salpetersäure gelöst, so wird die überschüssige Salpetersäure im Wasserbade abgedampft und der Rückstand in kohlensaurem Natrium gelöst. Die ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit des dibromnitrobenzoësauren Natriums macht dasselbe zur Darstellung der reinen Säure sehr geeignet. Auch hier wurden die zuerst sich abscheidenden Krystallisationen und die letzten Mutterlaugen entfernt. Die mittleren Krystallisationen mehrere Male umkrystallisirt lieferten das reine Natriumsalz. Aus diesem fällt Salzsäure die Dibromnitrobenzoësäure als eine flockige weiſse Masse, die bei 162° schmilzt. Sie ist ziemlich schwer in Wasser löslich und krystallisirt daraus in weiſsen Nadeln, die stark erhitzt verpuffen. Die Säure ist nicht unzersetzt flüchtig. Zur Brombestimmung und Verbrennung verwandte ich das reine Natriumsalz.

Dibromnitrobenzoësaures Natrium, $C_6H_2Br_2NO_2COONa + 3H_2O$. — Die Darstellungsweise des Salzes ist schon oben angegeben. Das dibromnitrobenzoësaure Natrium krystallisirt in zwei Formen. In concentrirten Lösungen schnell erkaltet, bildet es groſse glänzende Blättchen, während es aus verdünnteren gern in langen feinen Nadeln anschieſst. Es ist dieses Verhalten sehr ähnlich dem des monobromnitrobenzoësauren Natriums.

Das Salz verpufft bei starker Erhitzung unter Zurücklassung sehr voluminöser Kohle. Es ist für ein Alkalisalz einer aromatischen Säure in Wasser schwer löslich, und besitzt, zwischen Papier gepreſst, einen starken Seidenglanz.

Bei 145° verloren 0,3430 Grm. Salz nach dreitägigem Liegen über Schwefelsäure 0,0447 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
$C_7H_2Br_2NO_4Na$	347	86,53	—
$+ 3H_2O$	54	13,47	13,03
	401	100,00.	

0,3834 Grm. Salz gaben 0,3348 Kohlensäure, entsprechend 0,09131 Kohlenstoff, und 0,0295 Wasser, entsprechend 0,00326 Wasserstoff.

0,2919 Grm. Salz gaben 0,3168 Bromsilber, entsprechend 0,1348 Brom.

a. 0,2862 Grm. Salz gaben 0,0563 schwefelsaures Natrium, entsprechend 0,0182 Natrium.

b. 0,7515 Grm. Salz lieferten 0,1543 schwefelsaures Natrium, entsprechend 0,0499 Natrium.

	Berechnet		Gefunden	
C_7	84	24,20	23,81	—
H_2	2	0,58	0,85	—
Br_2	160	46,11	46,18	—
N	14	4,04	—	—
O_4	64	18,45	—	—
Na	23	6,62	6,35	6,64
	347	100,00.		

Dibromnitrobenzoësaures Baryum, $(C_6H_2Br_2NO_2COO)_2Ba + 2H_2O$. — Man erhält das Baryumsalz leicht durch Kochen der reinen Säure mit in Wasser aufgeschlämmtem kohlensaurem Baryum. Es krystallisirt in schönen feinen Nadeln, die zwischen Papier gepreſst einen starken Seidenglanz annehmen.

0,9593 Grm. Salz verloren, nachdem sie drei Tage an der Luft gelegen hatten, bei 150° 0,0357 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
$(C_7H_2Br_2NO_4)_2Ba$	785	95,62	—
$+ 2H_2O$	36	4,38	3,72
	821	100,00.	

0,9110 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,2662 schwefelsaures Baryum, entsprechend 0,1564 Baryum.

	Berechnet		Gefunden
$(C_7H_3Br_2NO_4)_2$	648	82,55	—
Ba	137	17,45	17,16
	785	100,00	

Das Silbersalz der Dibrombenzoësäure ist in Wasser schwer löslich und scheidet sich daraus in weifsen Flocken ab. Unter dem Mikroscope zeigen diese sich aus kleinen Nadeln zusammengesetzt, die sich bald am Lichte bräunen.

Neutrales essigsaures Kupfer fällt aus einer Lösung von dibromnitrobenzoësaurem Natrium das schwer lösliche hellgrüne Kupfersalz. Das Bleisalz bildet ein weifses Pulver, während das Strontiumsalz in sehr langen haarartigen Nadeln krystallisirt, die sich durch einen starken Seidenglanz auszeichnen.

Dibromamidobenzoësäure, $C_6H_2Br_2NH_2COOH$.

Wird die Dibromnitrobenzoësäure oder ihr Natriumsalz in bekannter Weise mit Zinn und rauchender Salzsäure behandelt, so tritt eine ziemlich schwache Einwirkung ein. Kocht man das Gemisch nicht zu lange und verdünnt dann die etwas abgekühlte Flüssigkeit mit Wasser, so scheidet sich die sehr schwer lösliche Dibromamidobenzoësäure ab, welche sich, natürlich wegen ihres grofsen Gehaltes an Brom, nicht mit Salzsäure verbindet. Die Dibromamidobenzoësäure kann mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus kochendem umkrystallisirt werden, woraus sie sich in weifsen Flocken abscheidet. Die Flocken scheinen unter dem Mikroscop betrachtet aus sehr feinen Nadeln zu bestehen. In wasserhaltigem heifsem Alkohol ist die Säure leicht löslich und scheidet sich in deutlichen Nadeln daraus ab. Sie schmilzt bei 196° und ist nicht unzersetzt flüchtig. Eine Brombestimmung ergab:

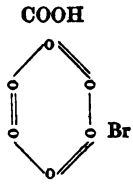
0,2312 Grm. Säure gaben 0,2956 Bromsilber, entsprechend 0,1257 Brom.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	28,47	—
H_5	5	1,69	—
Br_2	160	54,23	54,36
N	14	4,74	—
O_2	32	10,87	—
	295	100,00.	

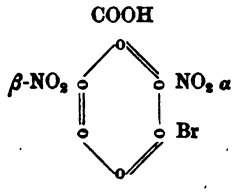
Die von der abgeschiedenen Dibromamidobenzoësäure abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun mit kohlensaurem Natrium gefällt, das Natriumsalz sehr gut ausgewaschen und eingedampft, darauf mit Essigsäure angesäuert und mit essigsaurem Kupfer gefällt. Es bildete sich sogleich der hellgrüne Niederschlag des metaamidobenzoësauren Kupfers. Wurde das so gut wie unlösliche Kupfersalz mit Wasser vollständig ausgewaschen und in wenig Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so schieden sich aus der vom Schwefelkupfer abfiltrirten und dann eingedampften Lösung bald die Nadeln der Metaamidobenzoësäure ab. Ich liefs die Lösung vollständig trocken werden, um zu sehen, ob sich verschiedenartige Krystalle abscheiden würden; das war aber nicht der Fall. Die so dargestellte Metaamidobenzoësäure wurde darauf zwischen zwei Uhrgläsern durch Papier verflüchtigt. Sie bildet dann lange, vollständig farblose Nadeln, die sogleich den für die Metaamidobenzoësäure bezeichnenden Schmelzpunkt von 140 bis 143° zeigten. Die Säure konnte sehr leicht durch Lösen in Salzsäure und Behandlung mit wenig Lösung von salpetrigsaurem Kalium in Salicylsäure übergeführt werden, die sich durch die bekannte rothe Eisenreaction erkennen liefs. Die Säure war so scharf gekennzeichnet, dafs analytische Belege unnöthig schienen.

Dieses Ergebnifs läfst sich sehr wohl mit den jetzt gültigen Anschauungen über die Abkömmlinge des Benzols vereinigen.

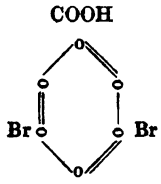
Man könnte unter anderen Bildern folgendes, abgesehen von allen anderen einschlagenden Fällen, zur Veranschaulichung wählen :



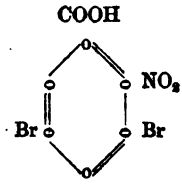
Brombenzoësäure



Bromnitrobenzoësäure.



Dibrombenzoësäure



Dibromnitrobenzoësäure.

Die grofse Schwierigkeit der Bereitung der Dibrombenzoësäure hat mich gehindert, diese Säure in grofsen Mengen darzustellen. Daher ist es nicht möglich gewesen, die Abkömmlinge dieser Säure so gründlich nach allen Seiten hin zu untersuchen, dafs jeder Irrthum ausgeschlossen wäre. Die hier vorliegenden Versuche müssen wesentlich als Vorarbeiten betrachtet werden.

Göttingen, März 1869.

2) Ueber die Entstehungsbedingungen der Orthomonobrombenzoësäure;

von *L. H. Friedburg.*

Neue Untersuchung der rohen Brombenzoësäure auf eine andere als die bei + 155° C. schmelzende Orthomonobrombenzoësäure.

Das Ergebnifs dieser Untersuchung ist eine Bestätigung der früher von Hübner und Petermann *) ausgeführten Versuche, es ist daher eine Widerlegung der von V. von Richter **) in einem Beitrage zur Bestimmung der chemischen Oerter in der Benzolgruppe gemachten Angaben.

Seitdem durch Hübner und Angerstein nachgewiesen ist, dafs die von Peligot ***) durch Einwirkung von Brom auf trockenes benzoësaures Silber dargestellte Brombenzoësäure gleich ist mit der, welche Reinecke †) zuerst dargestellt hat, durch mehrtägiges Erhitzen der nöthigen Mengen von Brom mit Benzoësäure und Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren bis auf + 200 bis 230° C., bedient man sich, wie bekannt, mit Vortheil des Reinecke'schen Verfahrens zur Bereitung gröfserer Mengen roher Brombenzoësäure.

Nach öfterem Umkrystallisiren erhält man die Säure rein, so dafs sie sublimirt wie unsublimirt den Schmelzpunkt + 155° C. zeigt. Das Umkrystallisiren der Säure wurde unter verschiedenen Bedingungen und mit verschiedenen

*) Diese Annalen CXLIX, 131.

**) Zeitschrift für Chemie 1869, 456.

***) Compt. rend. III, 9; siehe auch diese Annalen CXXXV, 106.

†) Zeitschrift für Chemie 1865, 116.

Lösungsmitteln (Alkohol und Wasser) mit demselben Erfolge vorgenommen; immer erhielt ich die Säure in einheitlichen sehr langen, flachen und biegsamen Nadeln, während das Schmelzen plötzlich und unveränderlich bei + 155° C. stattfand. Es wurde eine Verbrennung der Säure ausgeführt, welche ihre Reinheit beweist, da sie folgende Zahlen ergab:

0,1560 Grm. Säure, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,2385 CO_2, entsprechend 41,69 pC. C, und 0,0410 H_2O, entsprechend 2,92 pC. H.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	41,79	41,69
H_5	5	2,49	2,92
Br	80	39,80	—
O_2	32	15,92	—
	201	100,00.	

Das Schmelzen der unter verschiedenen Umständen krystallisirten Säure, welches plötzlich und durch die ganze Masse immer bei + 155° C. stattfand, beweist in Verbindung mit der Verbrennung die Reinheit der wie oben beschrieben dargestellten Säure vollständig, welche wir als Orthomonobrombenzoësäure bezeichnen wollen.

Um nun die bei + 155° C. schmelzende Orthomonobrombenzoësäure weiter auf ihre Reinheit zu untersuchen, stellte ich das Barytsalz dar, welches ich durch Kochen der Säure mit chemisch-reinem kohlensaurem Baryum und entsprechendem Einengen der filtrirten Flüssigkeit in blendend weifsen, warzenförmig vereinigten Nadeln erhielt. Dieselben wurden einigemal umkrystallisirt, traten aber immer wieder in derselben Form auf. Die daraus durch Salzsäure abgeschiedenen und gut ausgewaschenen, dann getrockneten Säuremengen, brachte ich wieder in Lösung und darauf unter vielen verschiedenen Umständen zur Krystallisation. Alle Mengen zeigten stetig den Schmelzpunkt + 155° C.

Da neben der bei 155° schmelzenden Brombenzoësäure oft noch sehr niedrig schmelzende Säuremengen entstanden, so hielt ich es für nöthig, zu zeigen, dafs Benzoësäure, die der Brombenzoësäure von der Darstellung her beigemischt ist, den Schmelzpunkt der Brombenzoësäure beträchtlich herabdrücken kann. Dafs in dem rohen Säuregemisch Benzoësäure vorhanden ist, kann beim Kochen desselben mit Wasser beobachtet werden. Es geht mit den Wasserdämpfen zunächst Benzoësäure über.

Es wurde 0,1 Grm. reiner, stetig bei + 155° C. schmelzender Orthomonobrombenzoësäure zehnmal abgewogen und die zehn Mengen getrennt zurückgesetzt. Dann nahm ich reinste, bei + 121° C. stetig schmelzende Benzoësäure und wog davon folgende Mengen ab :

0,2 0,18 0,16 0,14 0,12 0,10 0,08 0,06 0,04 0,02 Grm.

Je eine dieser Mengen wurde mit je 0,1 Grm. Orthomonobrombenzoësäure auf das Sorgfältigste im Achatmörser zusammengerieben. Ich erhielt auf diese Weise zehn Mischungen von bekanntem Verhältnifs. Von jeder Mischung machte ich drei Schmelzpunktbestimmungen, um möglichst mittlere Werthe zu bekommen. Die Schmelzpunktbestimmungen wurden folgendermafsen angestellt. Die erste Schmelzpunktreihe wurde mit denselben Röhrchen und mit demselben Gemisch ausgeführt wie die zweite, nur mit dem Unterschiede, dafs die zweite Schmelzpunktreihe für Säuremengen gilt, die schon einmal geschmolzen, also inniger gemischt waren; es dienten zu dieser zweiten Reihe die Röhrchen, mit denen die ersten Schmelzpunkte bestimmt, in denen also die Säuregemische schon einmal geschmolzen und dann wieder erstarrt waren. Die dritte Schmelzpunktreihe wurde, unabhängig von den beiden ersten, mit anderen Theilen der abgewogenen Mengen vorgenommen.

Ich erhielt auf diese Weise folgende dreifsig Schmelzpunkte :

Mischungsverhältniss in Grm.										
Orthomonobrombenzoësäure :	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Benzoësäure :	0,2	0,18	0,16	0,14	0,12	0,1	0,08	0,06	0,04	0,02
I. Schmelzpunkt :	85-107	85-108	92-109	92-111	93-112	95-115	96-116	96-125	97-130	98-135
II. Schmelzpunkt :	87-105	88-105	89-106	89-107	90-107	91-110	91-112	91-118	92-125	95-132
III. Schmelzpunkt :	85-109	85-111	92-112	95-114	96-115	97-116	97-120	98-125	100-130	100-132
Mittel aus den drei Schmelzpunktreihen :	96°	97°	100°	101°	102°	104°	105°	109°	112°	115°

Der Schmelzpunkt der reinen Orthomonobrombenzoësäure liegt bei + 155° C., der Schmelzpunkt der reinen Benzoësäure liegt bei + 121° C.; die geringste Verunreinigung der Orthomonobrombenzoësäure durch Benzoësäure beläuft sich in unserer Versuchsreihe auf 20 Procent, und hier liegt der Schmelzpunkt der Mischung schon sechs Grad unter dem Schmelzpunkt der *Benzoësäure*. Bei der gröfsten Verunreinigung, die gewählt wurde, bei 200 Procent, liegt der Schmelzpunkt des Gemisches noch *tiefer*, nämlich bei + 96° C. Diese Thatsachen scheinen mir ganz besonders erwähnenswerth zu sein.

Man sieht also, dafs man sich nicht wundern darf, bei der Bereitung der Brombenzoësäure niedrig schmelzende Gemische zu erhalten.

Monobrombenzoësäure vom Schmelzpunkt + 155° C. wurde mit sehr wässerigem Kalihydrat zusammengeschmolzen. Schon durch diesen mit kleinen Mengen ausgeführten Versuch liefs sich die Bildung von Salicylsäure *) leicht nachweisen. Wird die Schmelze in viel Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und die Lösung destillirt, so geht mit den Wasserdämpfen Salicylsäure über, die sich nach dem Einengen ihres Natriumsalzes durch Säuren in langen farblosen Nadeln aus demselben abscheiden liefs, die bei + 156° C. (uncorrigirt) schmolzen und deren wässerige Lösung mit Eisenchlorid die schön rothblaue Färbung gab. Im Destillationsrückstand findet sich eine sehr schwer lösliche, sehr klein krystallisirende Säure, welche bei + 250° C. zu schmelzen schien, demnach Paraoxybenzoësäure sein könnte. — Ich habe diese Versuche nicht weiter verfolgt, da die Versuche bei Schmelzhitze oder auch nur bei hoher Erhitzung durchaus nicht geeignet sind, um zu entscheiden, ob man es

*) Siehe auch v. Richter, Zeitschrift für Chemie 1869, 456.

mit Einer Säure oder mit einem Gemisch isomerer Säuren zu thun hat. Das Schmelzen mit Kali kann hier um so weniger Aufschluſs geben, da v. Barth *) gezeigt hat, daſs Phenol mit Kali geschmolzen *Salicylsäure und Oxybenzoësäure* giebt. Aus Brombenzoësäure und Kali kann aber beim Zusammenschmelzen leicht Phenol entstehen. Ferner hat Kekulé **) neuerdings gezeigt, daſs ein Gemisch von Phenol mit Schwefelsäure, wenn es bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen bleibt, Anfangs fast ausschlieſslich, und selbst nach Wochen vorzugsweise Metasulfophenol enthält. Beim Erwärmen des Gemenges entsteht aber das Parasulfophenol, und wenn man längere Zeit auf 100 bis 110° erhitzt, so ist schlieſslich nur Parasulfophenol vorhanden.

Also kann unter ungünstigen Verhältnissen schon bei mäſsiger Erhitzung Uebergang einer Verbindung in eine andere isomere erfolgen.

Um nun die wichtige Frage noch einmal zu bestätigen, daſs die zwei von Hübner, Ohly und Philipp ***) untersuchten Bromnitrobenzoësäuren sich von der einen hier so vielseitig geprüften Orthomonobrombenzoësäure ableiten, wurde diese sorgfältig gereinigte Orthomonobrombenzoësäure (Schmelzpunkt 155°) in folgender Art verarbeitet.

Orthomonobrombenzoësäure wurde trocken in rauchende Salpetersäure getragen, ganz in der Kälte, und erst als die zugegebenen Mengen sich nicht mehr lösen wollten, wurde schwach erwärmt, bis zur gänzlichen Lösung. Dieselbe wurde nun in viel kaltes Wasser gegossen, wobei sich augenblicklich eine gelbe kleinkörnige Masse ausschied, von der die Mutterlauge abfiltrirt wurde. Dieser schwerlösliche Theil

*) Diese Annalen CLVI, 93.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft II, 331.

***) Diese Annalen CXLIII, 230.

wurde dann noch wiederholt mit Wasser ausgekocht, bis zuletzt nur ein sandiger Rückstand blieb. Um festzustellen, dafs dieser Theil die α-Bromnitrobenzoësäure sei, wurde zunächst der Schmelzpunkt dieses Theils bestimmt. Derselbe lag bei + 250° C. Ferner wurde von dieser Säure eine Brombestimmung gemacht. Dieselbe gab befriedigende Auskunft:

0,27725 Grm. Säure, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,2135 AgBr, entsprechend 32,22 pC. Br.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	34,15	—
H_4	4	1,62	—
Br	80	32,52	32,22
N	14	5,69	—
O_4	64	26,02	—
	246	100,00.	

Schliefslich wurde das Kalksalz der α-Bromnitrobenzoësäure dargestellt, welches in langen Nadeln krystallisirt. Die daraus wieder abgeschiedene freie Säure schmolz bei + 250° C.

Nun wurde der oben erwähnte Theil der Säure untersucht, welcher sich in Wasser leicht gelöst hatte. Er wurde unter Zusatz von reinem kohlensaurem Natron zur Krystallisation eingedampft. Durch wenige Umkrystallisationen erhielt ich leicht ein schönes Natronsalz in langen spiefsigen, gelblich klaren Krystallen, an denen ich die früher von Hübner, Ohly und Philipp *) beobachteten Erscheinungen wiederfand. Berührt man nämlich eine übersättigte Lösung dieses Salzes mit einem vorher herausgenommenen Krystall desselben, so erstarrt dieselbe zu einem ganz festen Brei. Rührt man dann kräftig mit einem Glasstabe um, so zerfliefsen die Krystalle und man erhält eine dünnflüssige Lösung, aus der sich vier-

*) Diese Annalen CXLIII, 235.

seitige hellgelbe klare Tafeln abscheiden. Die aus dem Natronsalz abgeschiedene Säure schmolz stetig bei + 140° C.; es ist diese Säure die β-Bromnitrobenzoësäure.

Die Thatsache, dafs sich aus der bei + 155° C. schmelzenden Orthomonobrombenzoësäure beim Nitriren zwei wohlunterschiedene Bromnitrobenzoësäuren bilden, wie diefs Hübner, Ohly und Philipp*) zuerst gefunden, Hübner und Petermann **) später bestätigt haben, fand sich hier also vollständig begründet.

Jedenfalls ist nach diesen ausführlichen Untersuchungen erstens *höchst* wahrscheinlich, man kann sagen sicher gestellt, dafs durch Behandeln von Brom mit Benzoësäure in der Eingangs erwähnten Weise nur *eine* Brombenzoësäure, eben die bei + 155° C. schmelzende Orthomonobrombenzoësäure entsteht. Zweitens ist unzweifelhaft diese bei 155° schmelzende Brombenzoësäure kein Gemisch isomerer Säuren, sondern nur *eine* Säure. Drittens entstehen aus dieser einen Säure *zwei* Bromnitrobenzoësäuren.

Einwirkung von Brom auf Benzamid.

Es war zu vermuthen, dafs wenn man Benzamid mit Brom und Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren behandelte, sich eine Monobrombenzoësäure bilden würde, nach der Gleichung:

$$C_6H_4H.CONH_2 + BrBr + HHO = C_6H_4BrCOOH + NH_4Br.$$

Es blieb zu untersuchen, welche Monobrombenzoësäure man auf solche Weise erhielte, da ja ganz verschiedene Monobrombenzoësäuren entstehen, je nachdem das Brom in das Benzol zu der Gruppe CH_3 sich einfügt und dann der

*) Diese Annalen CXLIII, 232.

**) Daselbst CXLIX, 132.

Methylrest oxydirt wird (Paramonobrombenzoësäure), oder ob das Brom unmittelbar neben die schon fertige Carboxylgruppe eintritt (Orthomonobrombenzoësäure). Vielleicht konnte die schwach saure Gruppe $CONH_2$ eine Bromsalylsäurebildung bedingen.

Durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Benzoësäure dargestelltes Benzoylchlorid wurde mit concentrirtem alkoholischem Ammoniak zusammengebracht, und auf diese Weise, durch folgendes Umkrystallisiren des gut ausgewaschenen Productes, das Benzamid in farblosen glänzenden Krystallen dargestellt, deren Schmelzpunkt bei + 125° C. lag. Liebig und Wöhler*), die zuerst die Darstellung des Benzamids und seine Eigenschaften lehrten, geben den Schmelzpunkt zu + 115° C. an, und alle mir bekannt gewordenen chemischen Lehrbücher führen diesen Schmelzpunkt auf. Ich mufste also Zweifel über die Reinheit meiner Verbindung hegen und eine Verbrennung darüber entscheiden lassen. Es fand sich, dafs

0,2456 Grm. angewandter Verbindung ergaben 0,6296 CO_2, entsprechend 69,91 pC. C, und 0,1288 H_2O, entsprechend 5,82 pC. H.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	69,42	69,91
H_7	7	5,79	5,82
O	16	13,48	—
N	14	11,31	—
	121	100,00.	

Es ist hiernach festgestellt, dafs der Schmelzpunkt des Benzamids nicht, wie allgemein angegeben, bei + 115° C., sondern bei + 125 C. liegt. Von diesem Benzamid wurde ein Theil mit entsprechenden Mengen Brom und Wasser in einem zugeschmolzenen Glasrohr einen Arbeitstag hindurch bis auf + 120° C. erhitzt. Es zeigte sich kein Bromdampf und kein Druck

*) Diese Annalen III, 268.

in der Glasröhre. Die in der Röhre enthaltene feste, zum Theil an die Wandungen angeschmolzene gelblichweifse Masse glich ganz der Masse, welche man durch Behandeln von Benzoësäure mit Brom und Wasser in verschlossenen Röhren erhält. Das in der Röhre Enthaltene wurde auf ein Filtrum gebracht, gewaschen, möglichst fein zerrieben und mit vielem Wasser gekocht. Es schied sich etwas Bromanil aus. Die Flüssigkeit wurde heifs filtrirt und bedeckt stehen gelassen. Die sich ausscheidenden Krystalle glichen auf das Genaueste den Krystallen der Orthomonobrombenzoësäure. Eine Schmelzpunktbestimmung ergab + 153° C. Nach oftmaligem Umkrystallisiren aus Wasser fand sich der Schmelzpunkt der geschmolzenen, ungeschmolzenen oder sublimirten Verbindung zu + 155° C. Es wurde eine Verbrennung vorgenommen, welche folgende Zahlen lieferte :

0,2228 Grm. angewandter Säure ergaben 0,3403 CO_2, entsprechend 41,65 pC. C, und 0,0477 H_2O, entsprechend 2,38 pC. H.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	41,79	41,65
H_5	5	2,49	2,38
Br	80	39,80	—
O_2	32	15,92	—
	201	100,00.	

Es ergiebt sich somit der Schlufs, dafs durch Behandeln von Benzamid mit Brom und Wasser in zugeschmolzenen Röhren bei einer Temperatur von + 120° C. die bekannte Orthomonobrombenzoësäure entsteht. Reinecke*) giebt an, dafs er Benzamid mit Brom und Wasser gekocht habe, wodurch er eine Umsetzung in Brombenzoësäure und Brom-ammonium bewirken konnte. Die erhaltene Säure schien ihm aber ein Gemisch von zwei isomeren Säuren zu sein,

*) Zeitschrift für Chemie 1866, 367.

da nach wiederholten Umkrystallisirungen der Schmelzpunkt von anfänglich + 149° C. bis nahe an + 200° C. stieg. Es scheint, als habe Reinecke durch Hinzufügung eines Ueberschusses an Brom zum Benzamid neben der Monobrombenzoësäure auch bromreichere Säuren erhalten.

Stellt man die drei Bildungsweisen der Orthomonobrombenzoësäure, die aus benzoësaurem Silber und Brom *), die aus Benzoësäure und Brom, und die aus Benzamid und Brom, zusammen, so sieht man, dafs die Atomgruppen

(COOAg) (COOH) ($CONH_2$)

das Brom bei seinem Eintritt in den Benzolkern in derselben Weise beeinflussen. Immer erhält das Brom dieselbe Stelle zum Carboxyl.

Endlich will ich hier noch zwei erfolglose Versuche anführen, da sie in nahem Zusammenhang mit den vorhergehenden Versuchen stehen.

Einwirkung von Brom auf Benzonitril.

Die Erfahrung hatte gezeigt, dafs die Gruppen COOH, $CONH_2$ und COOAg eine Orthomonobrombenzoësäurebildung veranlassen, während die CH_3-Gruppe eine Parasäure erzeugt **). Das Verhalten der CN-Gruppe des Benzonitrils (C_6H_5CN) konnte vielleicht eine Metastellung des Broms bedingen. Es wurde deshalb das Benzonitril mit äquivalenten Mengen Brom in zugeschmolzenen Röhren behandelt und nach geschehener Einwirkung der Röhreninhalt mit Aetzkali und Wasser gekocht.

---

*) Compt. rend. III, 9 (und diese Annalen XXVIII, 246. *D. Red.*)

**) Zeitschrift für Chemie 1867, 323.

Es schied sich dann ein rothbrauner dickflüssiger Körper ab. Derselbe wurde in Alkohol gelöst und die Lösung mit Wasser verdünnt; es setzte sich dann allmälig eine mikroscopisch-krystallinische Verbindung ab. Dieselbe schien sich sehr schlecht reinigen zu lassen. Durch Kalilauge wurde sie selbst bei 120° kaum angegriffen, eben so wenig durch Oxydationsmittel. Aus der Kalilauge konnte eine kleine Menge einer bei 230 bis 235° schmelzenden Säure abgeschieden werden. Es scheint demnach, als verhalte sich das CN im Benzol gegen Brom wie das CH_3 und bedinge die Bildung der *Parabrombenzoësäure*.

Ferner darf nicht unerwähnt bleiben, dafs dieses gebromte Cyanbenzol *nicht* zu derselben Reihe zu gehören scheint, in welche das von Limpricht und v. Uslar*) aus Sulfobenzamid und Fünffach-Chlorphosphor erhaltene Chlorphenylcyanür (C_7H_4ClN) gehört, welches nach Angabe der genannten Herren beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Chlorbenzoësäure geben soll.

Untersuchungen über Darstellung der Metamonobrombenzoësäure (Bromsalylsäure).

Die voraussichtlich einfachste Darstellung der Bromsalylsäure war die aus der Salicylsäure, durch Behandeln derselben mit Phosphorbromid und darauf folgendes Kochen mit Wasser. Behandelt man Salicylsäure mit Phosphorchlorid, so erhält man Chlorsalylchlorid, behandelt man dieses mit Wasser, so entsteht die Chlorsalylsäure. Bei gleicher Behandlung der Salicylsäure mit Phosphorbromid erhält man aber, wie L. Henry**) das schon beobachtete und wie ich be-

*) Diese Annalen CVI, 35.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft II, 274.

stätigen kann, nicht Bromsalylsäure, sondern Bromsalicylsäure. Auch wenn der Methyläther der Salicylsäure in zugeschmolzenen Glasröhren mit Fünffach-Bromphosphor auf + 150° C. erhitzt wird, entsteht keine Bromsalylsäure.

Es lag nahe, hier den so viel benutzten, von Griefs*) entdeckten Weg einzuschlagen, die Diazomethamidobenzoësäure darzustellen, um aus dieser durch Behandeln mit concentrirter wässeriger Bromwasserstoffsäure vielleicht zu einer Metabrombenzoësäure zu gelangen, deren Bildung durch folgende Gleichungen wahrscheinlich war:

I. $\begin{matrix} C_6H_4 . NHH . COOH \\ C_6H_4 . NHH . COOH \end{matrix} + NOOH = \begin{matrix} C_6H_4N_2COOH \\ | \\ C_6H_4NHCOOH \end{matrix} + 2(H_2O).$

II. $\begin{matrix} C_6H_4N_2COOH \\ | \\ C_6H_4NHCOOH \end{matrix} + HBr = N_2 + C_6H_4BrCOOH + C_6H_4NH_2COOH.$

Diese Gleichungen haben in der Ortho- und Para-Reihe zu sehr wichtigen Ergebnissen geführt, da bekanntlich Griefs**) auf diese Weise die Ortho-Jod- und Ortho-Chlor-Verbindungen, Beilstein***) die entsprechenden Para-Verbindungen erhalten hat. Freilich haben die genannten Forscher eine ungleich weniger einleuchtende Auffassung ihren Umsetzungen zu Grunde gelegt, während die vorstehend angeführte von Kekulé†) herrührt und einzig erklärt, warum bei geringer Abänderung des Versuchs, indem man z. B. Brom anstatt Bromwasserstoffsäure anwendet, *nicht Di*brombenzoësäure entsteht, wie Cunze und Hübner††) nachgewiesen haben, sondern ebenfalls Monobrombenzoësäure.

---

*) Diese Annalen CXIII, 334; siehe auch CXVII, 1.

**) Zeitschrift für Chemie 1866, 217.

***) Daselbst 1865, 143.

†) Daselbst 1866, 689.

††) Diese Annalen CXXXV, 108.

Dieser Versuch kann als Beweis für die Ansicht von Kekulé angesehen werden.

Wie die oben erwähnten Gleichungen angeben wurde verfahren, nur verwandte ich, der einfacheren Handhabung wegen, nicht freie Anthranilsäure und freie salpetrige Säure, sondern schwefelsaure Anthranilsäure wurde mit salpetrigsaurem Kalium in äquivalenten Mengen ganz in der Kälte behandelt. Es gelang nicht, die Diazoverbindung der Anthranilsäure darzustellen, da sie sich selbst bei niederen Temperaturen augenblicklich zu zersetzen scheint. Die Verbindung zeigt daher in diesem Punkt ganz auffallende Unterschiede von ihren Isomeren, der Orthodiazoamidobenzoësäure und Paradiazoamidobenzoësäure. Nachdem das salpetrigsaure Kalium ganz in der Kälte zur schwefelsauren Anthranilsäure gegeben war, fügte ich eine entsprechende Menge starker Bromwasserstoffsäure von bekanntem Titre hinzu, auch unter möglichster Kalthaltung der Mischung. Die Bromwasserstoffsäure wirkte stark ein unter lebhafter Stickgasentwickelung. Schon jetzt, nachdem die Gasentwickelung beendet, die Einwirkung also vorüber war, liefs sich leider in der Flüssigkeit das Vorhandensein bedeutender Mengen von Salicylsäure durch die schöne, tief blaurothe Färbung mit Eisenchlorid nachweisen. Es kam nun zuerst darauf an, die Salicylsäure aus der Flüssigkeit zu entfernen. Die Lösung wurde mit chemisch-reinem kohlensaurem Kalk gekocht, filtrirt, das Filtrat eingedampft und mit Salzsäure am Kühler destillirt, um die letzten Mengen der mit den Wasserdämpfen flüchtigen Salicylsäure abzutreiben. In den Kochkolben wurde von Zeit zu Zeit destillirtes Wasser gegeben, weil die im Kolben sich abscheidende geschmolzene Säure die Salicylsäure hartnäckig zurückhielt.

Nach *sehr* langer Andauer des Versuchs zeigte sich immer noch Salicylsäure im Destillat, während der Rückstand wesentlich aus Nitrosalicylsäure bestand.

Demnach scheint hier, wie ersichtlich ist, der Hergang nicht in vorausgesetzter Art erfolgt zu sein, sondern der verkuppelte Stickstoff der Metadiazoverbindung hatte sich bereits mit dem Wasser umgesetzt, ehe die Bromwasserstoffsäure zur Wirkung kommen konnte.

Göttingen, August 1870.

Schlufsbetrachtungen zu den vorhergehenden Untersuchungen;

von *H. Hübner.*

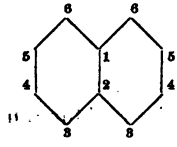
Die vielfach in neuerer Zeit auftauchenden Betrachtungen über die sogenannten chemischen Ortsbestimmungen, zu welchen auch die Ergebnisse der vorliegenden Abhandlung benutzt worden sind, veranlassen mich zu nachfolgenden Bemerkungen.

Ich habe bisher keinen sehr grofsen Werth auf diese Ortsbestimmungen legen können, da sie mir zu abhängig von dem Bild der Formel erscheinen.

Hält man für das Wesentliche an der Benzolformel den Gedanken, dafs der Kohlenstoff in ihr so unter sich gebunden sein mufs, dafs die einzelnen Kohlenstoffatome einwerthig und die übrig bleibenden Werthigkeiten des Kohlenstoffs vollständig gleichartig erscheinen, also bei Sättigung mit gleichen Bestandtheilen dieselben Verbindungen geben, so ist es gleichgültig, ob man diesen Gedanken durch den üblichen Ring oder das Prisma darstellt. Jedes dieser und noch andere Bilder halte ich bis jetzt für gleichberechtigt, da sie dem Begriff der Benzolformel genügen und sich alle am Benzol beobachteten Verhältnisse mehr oder weniger anschaulich aus ihnen ableiten lassen.

Diese Gedanken, die der Benzolformel zu Grunde liegen, mufs man auch als das Wesen der Kekulé'schen Theorie betrachten, wie diefs ihr Verfasser *) deutlich ausgesprochen hat, nicht aber eine der bildlichen Darstellungen des Benzols. Bei Benutzung des einen oder anderen Bildes wird aber die sogenannte Ortsbestimmung wesentlich beeinflufst.

Zum Beispiel scheint mir der hübsche Beweis von Graebe **) für die von Erlenmeyer ***) erdachte Naphtalinformel streng genommen nicht auch einen, von der Ringformel unabhängigen Beweis für die Phtalsäureformel



abgeben zu können. Dieser Beweis beruht darauf, dafs in der beistehenden Naphtalinformel nur zwei benachbarte Punkte, nicht aber gegenüberliegende, wie 3 und 6, eine für die Naphtalinformel nöthige Bindung liefern können. Dreht man aber die Punkte 3 und 6 um einen rechten Winkel aus der Papierebene heraus, d. h. bildet man die Benzolprismen und lagert sie zu Naphtalin aneinander, so können nun auch die neu gebildeten Kanten 3, 6 die Verbindung der Benzolgruppen bedingen, und beim Zerfall des Naphtalins können in 3 und 6 benachbarte Carboxylgruppen hängen bleiben.

Mir däucht demnach, dafs man bei diesen Ortsbestimmungen ein unbewiesenes Bild als feste Grundlage benutzt hat und daher diese Bestimmungen natürlich mit diesem besonderen Bild stehen und fallen.

So wichtig und zweckmäfsig für die Uebersichtlichkeit also solche Ortsbestimmungen mit Beziehung auf ein bestimmtes Bild sein können, so darf man sie doch nicht, wie

*) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1869, 362.

**) Diese Annalen CXLIX, 26.

***) Daselbst CXXXVII, 346.

diefs häufig geschieht, mit den viel unmittelbarer und unabhängig von diesen Bildern aus den Versuchen abgeleiteten Schlüssen in eine Reihe setzen und für gleich zuverlässig bewiesen halten.

Ich glaube folgende Beispiele von Beweisen machen ihren Grad der Zuverlässigkeit für die Bestimmung der Beziehungen in der gegenseitigen Lage der Atome recht deutlich.

Wirklich soweit als möglich durch den Versuch, unabhängig von einer Formel, bewiesen sind z. B. folgende Beziehungen:

Zunächst kann man durch unmittelbare Vertretung derselben Benzolwasserstoffatome die zusammengehörigen Reihen isomerer Benzolabkömmlinge herleiten. Ferner kann man durch die Versuche von Graebe nachweisen, dafs das Naphtalin aus zwei Benzolgruppen besteht. Endlich zeigen, um ein drittes Beispiel zu wählen, die hier bestätigten Versuche, dafs durch die Vertretung je zwei zu einander verschieden gestellter Wasserstoffatome im Benzol isomere Verbindungen entstehen.

Die aus diesen letztgenannten Versuchen mit Hülfe von besonderen Formeln ableitbaren Gesetze, wie diese von A. Ladenburg *) oder in noch weit beengenderer Weise von V. Meyer **) in neuester Zeit hergeleitet worden sind, halte ich dagegen für weitaus weniger bewiesen, als die eben angeführten Schlüsse ***).

---

*) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1869, 140.

**) Diese Annalen CLVI, 265.

***) Ich habe früher, ehe die Abhandlung von Ladenburg erschienen war, in meinen Vorlesungen das Verhältnifs der zwei isomeren Bromnitrobenzoësäuren häufig am Prisma versinnlicht und stimme überhaupt der zuerst von Ladenburg veröffentlichten Ansicht bei. Ich habe mich aber absichtlich auf die Fassung in der Ab-

Die Schlufsfolgerung von Ladenburg, nach der die sogenannte Parastellung in 1,4 sein soll, ist wenigstens aus den beiden meist gebrauchten Benzolbildern gemeinsam ableitbar.

Dagegen hat V. Meyer nicht nur diesen Gedanken *) aus unseren Versuchen abgeleitet, sondern aus der Ringformel heraus beweisen wollen, dafs wir keinen Unterschied an Verbindungen beobachten können, in denen Bestandtheile einmal durch zweifach-, im anderen Fall durch einfach-gebundenen Kohlenstoff zusammenhängen, wie in 1,6 u. 1,2.

Alle solche Betrachtungen können sehr nützlich und anregend sein; aber zur Klärung der Sachlage, glaube ich, *müfste man viel strenger als bisher die mehr und minder bewiesenen Dinge auseinander halten*, damit man nicht sichere Schlüsse für unsicher, und unsichere, trotz üblicher Verwahrung, doch zuletzt für sicher hält.

Mir scheint bis jetzt immer noch der von Kekulé und Baeyer eingeschlagene, von der Formel unabhängige Weg zur Bestimmung des chemischen Ortes der beste zu sein. Nämlich zu untersuchen, ob sich die gleichartigen Atome beim Eintritt in das Benzol oder andere Verbindungen fliehen oder anziehen. Vielleicht haben die entgegengesetzten Ansichten von Kekulé und Baeyer beide ihre Berechtigung,

---

handlung diese Annalen CXLIX, 129 beschränkt — in der liegt, dafs in den zwei Bromnitrosäuren die Carboxylgruppe zur Nitrogruppe und zum Brom nicht bemerkbar verschieden steht, sondern nur die verschiedene Lage des Broms zur Nitrogruppe die Unterschiede der Säuren bedingt — da ich die angeführte bildliche Versinnlichung, wie gesagt, für viel weniger bewiesen halte als die einfachen Folgerungen, also um mich möglichst wenig von sicherem Grund zu entfernen, abgesehen davon, dafs jene Abhandlung hauptsächlich andere Dinge beweisen sollte.

*) Beitrag zur Kenntnifs der Isomerie in der Benzoësäurereihe. Von Ed. Angerstein. Göttingen 1869 (März).

und die Stelle, wo ein Atom eintritt, wird bedingt durch die Anziehung des Ortes und die Lockerung der zu vertretenden Atome. Die überwiegende Wirkung giebt den Ausschlag oder beide Wirkungen bedingen eine mittlere Stellung. Freilich ist es bisher noch nicht möglich gewesen, diese Gedanken genügend durch Versuche zu prüfen.

Göttingen, Januar 1871.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Aldehyd;

von *G. Krämer* und *A. Pinner*.

In Folge einer Untersuchung über die Destillationsproducte des Rohspiritus, welche wir gemeinschaftlich vor längerer Zeit unternommen hatten *), wird der bis dahin als werthlos betrachtete sog. Vorlauf wegen der sehr bedeutenden in ihm enthaltenen Mengen von Aldehyd technisch verwerthet und durch fractionirte Destillation ein fast reiner Aldehyd gewonnen. Da der Vorlauf, abgesehen von einigen in ganz geringen Quantitäten vorkommenden Körpern, im Wesentlichen aus Alkohol, Aldehyd, Paraldehyd und zuweilen Acetal besteht, so hinterbleibt naturgemäfs bei der Fractionirung ein Product, welches ebenfalls ein Gemenge aller dieser Substanzen ist, nur dafs die Quantität des Aldehyds selbst beträchtlich vermindert worden ist. Dieser Rückstand scheint jeder Verwerthung unfähig zu sein, zur Essigsäurefabrikation ist er ungeeignet, weil nach sehr kurzer Zeit die Essigbilder untauglich, „krank“ werden, ja selbst zum Ver-

*) Krämer und Pinner, Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1869, 401 und 1870, 75.

brennen ist er nicht zu verwenden, weil er dabei einen unerträglichen Geruch verbreitet. Durch die schöne Entdeckung Liebreich's der anästhetisirenden Wirkung des Chlorals ist die Darstellung dieses Körpers in gröfstem Mafsstabe in Aufschwung gekommen, und es lag daher der Gedanke nahe, jenen werthlosen Rückstand für die Fabrikation des Chlorals nutzbar zu machen, vorausgesetzt, dafs die in demselben enthaltenen Bestandtheile, namentlich der Aldehyd und Paraldehyd, bei der Einwirkung von Chlor Chloral oder wenigstens leicht zu entfernende Producte liefern.

Erwägt man die Theorie der Entstehung des Chlorals, dafs zuerst zwei Chloratome den Alkohol in Aldehyd verwandeln :

$$C_2H_6O + Cl_2 = C_2H_4O + 2HCl,$$

und dafs dann erst die Substituirung von drei Chloratomen für Wasserstoff erfolgt :

$$C_2H_4O + 3Cl_2 = C_2Cl_3HO + 3HCl,$$

so waren wir wohl zu der Annahme berechtigt, dafs sowohl Aldehyd als Paraldehyd sich an der Chloralbildung betheiligen würden. Allein schon vor längerer Zeit hat Wurtz *) die Einwirkung von Chlor auf Aldehyd untersucht und gefunden, dafs durchaus kein Chloral gebildet wird. Dagegen fand er als Producte der Einwirkung zwei Körper, Acetylchlorid und einen bei etwa 120° siedenden, den er nach seiner Analyse als eine Verbindung von Aldehyd und Acetylchlorid, $C_2H_4O.C_2H_3ClO$, interpretirt, gestützt auf die vermeintliche Existenz des bivalenten Aldehyds oder Acraldehyds $C_4H_8O_2$, der bekanntlich vor Kurzem von Kekulé als Crotonaldehyd, C_4H_6O, erkannt worden ist.

Diese Untersuchung von Wurtz konnte uns nicht abhalten, noch einmal die Einwirkung von Chlor auf Aldehyd

*) Wurtz, diese Annalen CII, 93.

zu studiren, weil Wurtz Chlor auf überschüssigen Aldehyd einwirken liefs (er gofs nämlich überschüssigen Aldehyd in chlorgefüllte Ballons), während bei Alkohol die Bildung des Chlorals erst bei erschöpfender Einwirkung des Chlors erfolgt; ferner weil das Chloracetyl nur als ganz unwesentliches Reactionsproduct entstanden sein konnte, denn er konnte es nicht direct nachweisen, sondern schlofs nur aus dem nach Zusatz von Wasser und Silberoxyd auftretenden Silberacetat auf die Bildung desselben; endlich weil es uns nicht wahrscheinlich schien, dafs die Chlorirung des Aldehyds im Wesentlichen so von Statten ginge, dafs das Wasserstoffatom der Gruppe COH im Aldehyd durch Chlor ersetzt würde. Die beiden Körper, die Würtz erhalten, mufsten aber in solcher Weise entstanden sein (Chloracetyl $CH_3—COCl$ und $C_2H_4O.CH_3—COCl$). Bekanntlich lagert sich das Chlor, wenn es in sauerstoffhaltigen Körpern den Wasserstoff substituirt, vom Sauerstoff so entfernt wie möglich an, und es läfst sich die gröfsere Stabilität derjenigen Sauerstoff und Chlor zugleich enthaltenden Körper, in denen diese beiden negativen Elemente an verschiedenen Kohlenstoffen sich befinden, vor denjenigen, in welchen ein Kohlenstoffatom beide bindet, leicht erklären. Dazu kommt, dafs es nicht gelingt, im Chloral, welches unstreitig die Constitution $CCl_3—COH$ besitzt, den neben dem Sauerstoff befindlichen Wasserstoff durch Chlor zu ersetzen, selbst nicht bei Destillation mit Antimonpentachlorid. Es war also eine erneute Untersuchung der Producte der Einwirkung von Chlor auf Aldehyd und namentlich bei erschöpfender Chlorirung geboten.

In einen etwa 100 Grm. reinen Aldehyd enthaltenden Kolben wurde 24 Stunden lang ein mäfsig starker Chlorstrom geleitet. Mit dem Kolben war ein Rückflufskühler verbunden, mit dessen oberem Ende ein Absorptionsapparat für die entweichenden Gase in Verbindung stand. Wegen der sehr

starken Wärmeentwickelung, die durch die äufserst heftige Reaction stattfand, wurde der Aldehydkolben im Anfange der Operation in eine Kältemischung gestellt und erst gegen Ende derselben nach und nach im Wasserbade auf 100° erwärmt. Nachdem wenige Chlorblasen in den Aldehyd getreten waren, beobachteten wir eine nicht unerhebliche Ausscheidung von Metaldehyd, etwa $^1/_2$ Grm., der bei späteren Operationen gesammelt wurde. Ob der Metaldehyd durch die Reaction entstanden oder ob er bereits in unserem Aldehyd enthalten war und durch das eintretende Chlor nur unlöslich gemacht wurde, müssen wir dahin gestellt sein lassen. Unser Aldehyd war nicht aus Aldehydammoniak dargestellt, sondern durch oft wiederholte fractionirte Destillation. Sein Siedepunkt lag bei 21 bis 22° und seine Dampfdichte wurde zu 22,3 gefunden *).

Substanz	0,1163 Grm.
Barometerstand . . .	0,7585 Meter
Temperatur der Luft . .	16°
Temperatur des Dampfes .	100°
Volumen des Dampfes .	153 CC.
Höhe der Quecksilbersäule	0,365 Meter.

Dichte auf H bezogen	22,3	Theorie	22
Dichte auf Luft bezogen	1,55	Theorie	1,53.

Bei fortdauernder Einwirkung des Chlors löste sich der Metaldehyd wieder auf und es war oft nicht leicht, denselben zu gewinnen. Nach einiger Zeit trübte sich die Anfangs wasserhelle Flüssigkeit und zugleich begann die Entwickelung von Salzsäuregas, ohne dafs eine Spur Chlor entwich. Nach 24 Stunden war die Reaction vollendet, selbst von der 100° heifsen Flüssigkeit wurde das Chlor nicht mehr absorbirt.

*) Alle bei dieser Untersuchung ausgeführten Dampfdichtebestimmungen wurden in dem äufserst handlichen und bequemen Apparat von Hofmann ausgeführt.

Auf die Abkühlung des Aldehyds während der Reaction ist grofse Sorgfalt zu verwenden, steigt die Temperatur zu schnell, so verkohlt der Aldehyd, ja selbst bei sorgfältigem Kühlen gelingt es nur selten, ein hellfarbenes Product zu erzielen, gewöhnlich erhält man eine dickliche, braungefärbte Flüssigkeit. Nach beendeter Reaction wird die Masse beim Kaltwerden meistens fest.

Wir haben zu unseren späteren Operationen nicht mehr chemisch reinen Aldehyd angewendet, sondern den in der hiesigen Schering'schen Fabrik käuflichen Aldehyd absolutus, der nur sehr geringe Mengen von Paraldehyd und Alkohol enthält. Paraldehyd selbst ist ein vorzügliches Material zur Chlorirung, da die Reaction in gleichem Sinne verläuft, aber nicht so heftig ist, wie bei gewöhnlichem Aldehyd. Es genügt alsdann zum Kühlen kaltes Wasser vollkommen.

In dem Kolben hatte sich die Quantität der Substanz dem Volumen nach etwa verdoppelt, dem Gewicht nach mehr als verdreifacht. Die braune Masse zeigte zwei Schichten, eine untere dunklere, fast feste, und eine obere hellere, flüssige. Diese obere Schicht besteht aus mit Salzsäure und den Körpern der unteren Schicht gesättigtem Wasser. Da aber die Trennung der beiden Schichten nur höchst unvollständig zu bewerkstelligen war, zogen wir es vor, die ganze Masse der Destillation zu unterwerfen. Das Thermometer steigt schnell bis 90°, zwischen 90 und 100° gehen beträchtliche Mengen über, dann steigt die Temperatur der übergehenden Dämpfe ziemlich rasch auf 160° und zwischen 160 und 180° geht die Hauptmenge über. Alsdann erhebt sich noch die Temperatur bis fast 240°, allein die erhaltenen Producte sind Zersetzungsproducte und in dem Kolben bleibt eine ziemlich grofse Menge Kohle zurück.

Das Abspalten von Wasser macht die Bildung von Chlor-

acetyl von vornherein sehr unwahrscheinlich, und in der That ist es uns auch nicht gelungen, dasselbe nachzuweisen, obwohl wir ziemlich bedeutende Quantitäten von Aldehyd der Chlorirung unterwarfen. In gleicher Weise haben wir uns vergeblich bemüht, den Körper $C_4H_7ClO_2$ zu erhalten.

Als Hauptproduct der Einwirkung wurde bald der zwischen 160 und 180° siedende Theil der Masse erkannt und verschiedene Wege zur Reindarstellung eingeschlagen. Als einfachstes und am schnellsten zum Ziele führendes Mittel ist Fractionirung zu empfehlen. Schüttelt man die ganze Masse mit Schwefelsäure, so gelingt es nicht, die obenauf schwimmende braune Oelschicht von der Schwefelsäure zu trennen; man ist genöthigt, die Substanz mit der Schwefelsäure der Destillation zu unterwerfen und zerstört dadurch einen beträchtlichen Theil der Substanz. Durch Fractionirung allein gelingt es bald, einen bei 163 bis 165° siedenden Körper abzuscheiden, welcher sich als *Crotonchloral* oder *Trichlorcrotonaldehyd* erwies.

Crotonchloral.

Das Crotonchloral ist ein farbloses Oel, mit eigenthümlichem, entfernt an gewöhnliches Chloral erinnerndem Geruch, das unter Wärmeentwickelung Wasser aufnimmt. Versetzt man es mit etwas Wasser, so vermischt es sich sogleich nicht damit, sondern bleibt als schweres Oel auf dem Boden liegen; rührt man es dagegen stark um, oder läfst man es einige Stunden damit in Berührung, so erstarrt es zu einem krystallinischen Körper. Genau dieselben Erscheinungen zeigt das gewöhnliche Chloral. Mit Alkohol vermischt es sich unter bedeutender Temperaturerhöhung, ohne jedoch eine krystallisirende Verbindung zu liefern. Durch Alkalien wird es leicht zersetzt. Durch rauchende Salpetersäure wird es in die entsprechende dreifach-gechlorte Säure übergeführt.

Es zeigt sich also in allen seinen chemischen Eigenschaften als correspondirend mit dem Trichloraldehyd der Aethylreihe, mit dem bekannten Chloral.

Die Analysen führten zu folgenden Resultaten:

1) 0,6843 Grm. gaben 0,6770 CO_2 = 0,1846 C, und 0,1537 H_2O = 0,01708 H.
2) 0,5840 Grm. Substanz gaben 0,5840 CO_2 = 0,1593 C, und 0,1484 H_2O = 0,0165 H.
3) 0,3014 Grm. Substanz gaben 0,3044 CO_2 = 0,0822 C, und 0,0834 H_2O = 0,00927 H.
4) 0,3415 Grm. Substanz gaben 0,8335 AgCl = 0,2062 Cl.
5) 0,4477 Grm. Substanz gaben 1,1060 AgCl = 0,2736 Cl.

Daraus berechnet sich die Formel: $C_4H_3Cl_3O$.

Versuch:	1)	2)	3)	4)	5)
C	26,98	27,28	27,56	—	—
H	2,49	2,82	3,07	—	—
Cl	—	—	—	60,4	61,11.

Theorie:

C_4	27,66
H_3	1,73
Cl_3	61,38
O	9,23
	100,00.

Eine Dampfdichtebestimmung im Anilindampfe hatte folgendes Ergebnifs:

Substanz	0,0857 Grm.
Barometerstand	0,758 M.
Temperatur der Luft	25°
Temperatur des Dampfes	185°
Volumen des Dampfes	62,3 CC.
Höhe der Quecksilbersäule	
a. im Dampfbade	0,481 M.
b. aufserhalb des Dampfbades	0,050 M.
Spannung der Quecksilberdämpfe	0,012 M.

Daraus berechnet sich die Dichtigkeit:

auf H bezogen	86,01	Theorie	86,75
auf Luft bezogen	5,98	Theorie	6,02.

Die Bildung des Crotonchlorals bei der Chlorirung des Aldehyds ist leicht verständlich, seitdem Kekulé nachgewiesen hat, dafs der Aldehyd durch wasserentziehende Agentien äufserst leicht unter Verlust eines Moleculs Wasser in Crotonaldehyd übergeht:

$$\begin{matrix}CH_3—CHO\\CHO—CH_3\end{matrix} = CH_3—CH=CH—CHO + H_2O.$$

Eines der wirksamsten Mittel, diese Condensation zu bewirken, ist gasformige Salzsäure. Sobald aber das Chlor Wasserstoff ersetzt, wird Salzsäure frei; diese bewirkt natürlich die Ueberführung des Aldehyds in Crotonaldehyd, welcher nun das Object der Einwirkung des Chlors geworden ist. Man kann also, streng genommen, den Aldehyd selbst gar nicht chloriren, sondern nur sein erstes Condensationsproduct. Freilich mufs eine anfängliche Substituirung im Aldehyd selbst stattgefunden haben, um die zur Condensirung nöthige Salzsäure entstehen zu lassen. Ob alsdann ein solcher im Anfangsstadium substituirter Aldehyd durch das anströmende Chlor sich schliefslich bis zum Chloral substituiren läfst, oder intact bleibt, oder endlich selbst zu einem minder gechlorten Crotonaldehyd sich condensirt, der schliefslich Crotonchloral liefern würde, können wir mit Sicherheit nicht entscheiden. Es ist jedoch wahrscheinlich, dafs sich neben dem Crotonchloral eine geringe Menge gewöhnlichen Chlorals bildet, weil wir von einem Theile der gegen 100° siedenden Partien ein Hydrat erhalten haben, dessen Zusammensetzung einer Verbindung von Crotonchloral und Acetylchloral zu entsprechen scheint, beide als Hydrate aufgefafst:

1) 0,6366 Grm. Substanz gaben 0,4767 CO_2 = 0,1300 C, und 0,1567 H_2O = 0,0174 H.

2) 0,2750 Grm. Substanz gaben 0,672 AgCl = 0,1662 Cl.

Die Verbindung $(C_2HCl_3O + H_2O) + (C_4H_3Cl_3O + H_2O)$ verlangt folgende Zahlen:

	Theorie :	Versuch : 1)	2)
C_6	20,17	20,57	—
H_2	2,21	2,73	—
Cl_6	59,66	—	60,43
O_4	17,96	—	—
	100,00.		

Da wir jedoch die Zersetzungsproducte dieses dem Aeufsern nach dem weiter unten beschriebenen Crotonchloralhydrat vollkommen gleichen Körpers wegen der allzugeringen Quantität nicht untersuchen konnten, so enthalten wir uns jeder Schlufsfolgerung, die aus diesen Zahlen gezogen werden kann. Wenn es nun auch grofse Wahrscheinlichkeit für sich hat, dafs geringe Mengen von Chloral gebildet werden, so wollen wir doch nochmals hervorheben, dafs als eigentliches Endproduct der Reaction nur das Crotonchloral zu betrachten ist; denn selbst die gegen 100° reichlich übergehenden Massen bestehen zum bei weitem gröfsten Theil aus dem Hydrat des Crotonchlorals.

Jedenfalls sind stets geringe Mengen niedriger gechlorter Producte vorhanden, wie ja auch bei der Darstellung gewöhnlichen Chlorals solche minder gechlorte Aldehyde sich bilden, und gerade diese scheinen die Reindarstellung unseres Körpers durch fractionirte Destillation zu erschweren.

Crotonchloralhydrat.

Wie bereits erwähnt verbindet sich das Crotonchloral, analog dem gewöhnlichen Chloral, mit Wasser, und liefert ein krystallisirtes Hydrat. Es läfst sich leicht aus Wasser umkrystallisiren und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Es geht stets mit den ersten Dämpfen über und kann so leicht das Kühlrohr verstopfen. Da bei der Chlorirung des Aldehyds sich Wasser abspaltet, so ist naturgemäfs schon in dem Rohproducte eine reichliche Menge von Crotonchloralhydrat enthalten.

Dieses Hydrat bildet aus Wasser umkrystallisirt dünne, blendend weifse, seideglänzende Blättchen, die hartnäckig etwas Wasser zurückhalten. Es schmilzt bei 78°. Seine Zusammensetzung ist:

$$CCl_3—CH=CH—COH + H_2O \text{ oder } CCl_3—CH=CH—CH\begin{cases}OH\\OH\end{cases}.$$

1) 1,0935 Grm. Substanz gaben 0,9958 CO_2 = 0,2716 C, und 0,3648 H_2O = 0,0405 H.

2) 0,5454 Grm. Substanz gaben 0,4760 CO_2 = 0,1298 C, und 0,1702 H_2O = 0,0189 H.

3) 0,3380 Grm. Substanz gaben 0,7485 AgCl = 0,1851 Cl.

	Theorie:	Versuch: 1)	2)	3)
C_4	25,06	24,84	23,80	—
H_5	2,61	3,70	3,46	—
Cl_3	55,60	—	—	54,80
O_2	16,73	—	—	—
	100,00.			

Das Crotonchloralhydrat ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem ziemlich leicht löslich, aufserordentlich leicht löslich in Alkohol, aus dem es unverändert auskrystallisirt. Seine Dämpfe *) greifen die Schleimhäute, namentlich die Augen heftig an.

---

*) Eine Gasvolumgewichtsbestimmung führte zu der Zahl 24,58, welche zu dem Moleculargewicht $C_4H_5Cl_3O_2$ = 191,5 ungefähr sich verhält wie 1 : 8. Demnach wird es sehr wahrscheinlich, dafs in dem Dampf des Crotonchloralhydrats neben Wassergas Kohlenoxyd, Salzsäure und das unten zu beschreibende Dichlorallylen enthalten sind:

$$C_4H_5Cl_3O = C_3H_2Cl_2 + HCl + CO.$$

Ein Molecul Crotonchloralhydrat zerfällt nach dieser Annahme in 4 Molecule und erfüllt demgemäfs den Raum von 8 Volumen. Die berechnete Dichte wäre dann 23,94, gefunden 24,58.

Dichlorallylen.

Sowohl das Crotonchloral als sein Hydrat werden durch Alkalien leicht zersetzt. Die klare wässerige Lösung trübt sich auf Zusatz verdünnter Kalilauge unter beträchtlicher Erwärmung, und am Boden setzt sich ein schweres, nach Chloroform riechendes Oel ab. Gemäfs der Zersetzung des gewöhnlichen Chlorals durch Kalilauge in Chloroform und Ameisensäure:

$$CCl_3—CHO + KHO = CCl_3H + CHOOK$$

waren wir zu dem Schlufs berechtigt, dafs dieses Spaltungsproduct, welches sich schon durch seinen Geruch zu verrathen schien, das Chloroform des Allyls sei:

$$CCl_3—CH=CH—CHO + KHO = CCl_3—CH=CH_2 + CHOOK.$$

In der That scheint im ersten Augenblick ein solcher Körper zu entstehen; allein er zersetzt sich sofort weiter unter Abspaltung eines Moleculs Salzsäure:

$$CCl_3—CH=CH_2=CCl_2=C=CH_2 + HCl.$$

Untersucht man die vom Oel getrennte Lauge, so findet man neben Ameisensäure reichliche Mengen von Chlorwasserstoffsäure. Diese weitere Zersetzung findet auch statt, wenn durch starkes Abkühlen jede Erwärmung vermieden wird. Um die Quantität der gebildeten Salzsäure zu bestimmen, wurde eine gewogene Menge des reinen Hydrats mit Barythydrat zersetzt. War die Menge des Barythydrats so gewählt, dafs sie nur zur Bildung von ameisensaurem Baryum genügte, also $^1/_2$ Molecul BaH_2O_2 auf 1 Molecul Crotonchloralhydrat, so gingen bei der Destillation der wässerigen Schicht sehr erhebliche Mengen des Crotonchloralhydrats über; die Zersetzung war erst beendet, als auf 1 Molecul Crotonchloralhydrat ein Molecul Barythydrat angewendet wurde:

$$2\,C_4H_3Cl_3O + 2\,BaH_2O_2 = 2\,C_3H_2Cl_2 + Ba(CHO_2)_2 + BaCl_2 + H_2O.$$

Allein auch dieser Körper ist nicht sehr stabil. Vollkommen trocken verliert er alsbald seinen angenehmen Ge-

ruch, stöfst Salzsäuredämpfe aus und riecht nach Phosgen. Er siedet bei 78°. Zwei Chlorbestimmungen führten zu folgenden Resultaten:

1) 0,5584 Grm. Substanz gaben 1,4505 AgCl = 0,3588 Cl.
2) 0,3985 Grm. Substanz gaben 1,0383 AgCl = 0,2569 Cl.

Dem Körper $C_3H_2Cl_2$ entspricht:

	Theorie:	Versuch: 1)	2)
Cl	65,14	65,16	64,47.

Zwei Dampfdichtebestimmungen bestätigten vollkommen die oben erwähnte Zusammensetzung.

1. Substanz . . . . . 0,0903 Grm.
Barometerstand . . . . 0,7645 M.
Temperatur der Luft . . 20° C.
Temperatur des Dampfes . 100° C.
Volumen des Dampfes . 68,4 CC.
Höhe der Quecksilbersäule 0,4955 M.

Daraus berechnet sich die Dampfdichte zu 55,62.

2. Substanz . . . . . 0,1419 Grm.
Barometerstand . . . 0,7715 M.
Temperatur der Luft . . 30° C.
Temperatur des Dampfes . 100° C.
Volumen des Dampfes . 81,0 CC.
Höhe der Quecksilbersäule 0,4145 M.

Daraus berechnet sich die Dampfdichte zu 56,44.

	Theorie:	Versuch: 1.	2.
auf Luft bezogen	3,78	3,86	3,92
auf H bezogen	54,5	55,62	56,44.

Später hat Herr Judson *), welcher die Abkömmlinge der gleich zu erwähnenden Trichlorcrotonsäure einer eingehenden Untersuchung unterworfen hat, dieses Chlorid aus dem Silbersalze der Säure dargestellt und bei einer Verbrennung 33,00 pC. C und 2,45 pC. H gefunden, während die theoretische Menge 33,02 pC. C und 1,83 pC. H beträgt.

*) Judson, Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. 1870, 789.

Das Dichlorallylen nimmt mit grofser Leichtigkeit zwei Atome Brom auf, ist aber nicht im Stande, mehr Brom aufzunehmen und bis zum Abkömmling des Butylwasserstoffs hinauf sich zu bromiren. Schliefst man die zwei Atome Brom enthaltende Verbindung mit noch zwei Atomen Brom ein und digerirt bei 100°, so wird die Flüssigkeit farblos; beim Oeffnen der Röhre entweicht aber sehr viel Bromwasserstoffsäure, so dafs nunmehr keine Anlagerung von Brom, sondern eine Substitution stattgehabt hat. Wir haben dieses Product nicht weiter untersucht.

Dichlordibrompropylen.

Wie eben bemerkt, nimmt das Dichlorallylen mit Leichtigkeit zwei Atome Brom auf und bildet dieses substituirte Propylen. Es ist eine schwere wasserklare, nicht unangenehm riechende ölige Flüssigkeit, die bei 190° unter geringer Zersetzung siedet. Da wir bei der Darstellung dieses Körpers die Menge des aufgenommenen Broms bereits bestimmt hatten, so begnügten wir uns mit einer Chlorbrombestimmung.

0,4160 Grm. Substanz gaben 1,0345 Ag(Cl, Br) und 0,6787 Ag. Daraus berechnet sich 26,6 pC. Cl und 60,1 pC. Br. Der Körper $C_3H_2Cl_2Br_2$ enthält 26,39 pC. Cl und 59,48 pC. Br.

Trichlorcrotonsäure.

Das gewöhnliche Chloral geht bekanntlich durch rauchende Salpetersäure in die dreifach-gechlorte Essigsäure über, in ganz gleicher Weise verwandelt sich durch dasselbe Agens das Crotonchloral in die dreifach-gechlorte Crotonsäure.

Versetzt man Crotonchloral mit etwa zwei Theilen rauchender Salpetersäure, worin es sich mit Leichtigkeit löst, und überläfst es etwa 12 Stunden sich selbst, indem man es zweckmäfsig in kaltes Wasser stellt, um eine mögliche heftige Reaction zu vermeiden, so erhält man die Säure.

War das Crotonchloral ganz rein, so erfolgt sogleich keine Einwirkung, aber nach einiger Zeit tritt eine mehr oder minder heftige Entwickelung von rothen Dämpfen auf. Tritt sofort auf Zusatz der Salpetersäure diese Einwirkung ein, so war das Chloral nicht rein. Nach vollendeter Reaction destillirt man die überschüssige Salpetersäure ab und sammelt die bei 234 bis 236° siedende Säure.

In reinem Zustande, d. h. aus reinem Crotonchloral bereitet, krystallisirt die Säure leicht in farblosen büschelförmigen Nadeln, die bei 44° schmelzen und bei 40° erstarren. War sie dagegen aus unreinem Chloral bereitet, so zeigt sie wenig Neigung zum Krystallisiren, selbst nach mehreren Tagen ist sie noch flüssig, und nur ein hineingeworfener Krystall reiner Säure vermag sie zum Krystallisiren zu bringen. Sie löst sich in 25 Theilen Wasser auf, während sie selbst ein Drittheil ihres Gewichts Wasser aufzunehmen vermag.

Die Analysen führten zu folgenden Resultaten :

1) 0,6713 Grm. Substanz gaben 0,6232 CO_2 = 0,1700 C, und 0,1525 H_2O = 0,0169 H.

2) 0,3730 Grm. Substanz gaben 0,8500 AgCl = 0,2103 Cl.

Der Formel $C_4H_3Cl_3O_2$ entsprechen :

		Versuch :	
	Theorie :	1)	2)
C_4	25,33	25,32	—
H_3	1,58	2,51	—
Cl_3	56,31	—	56,37
O_2	16,78	—	—
	100,00.		

Von Herrn Judson sind verschiedene Salze, der Aether und das Chlorid dieser Säure in der oben erwähnten Arbeit beschrieben worden.

Durch nascirenden Wasserstoff wird in der Trichlorcrotonsäure das Chlor wieder durch Wasserstoff ersetzt.

Es gelingt leicht durch Zink und Salzsäure, zwei H an die Stelle von zwei Cl zu bringen, während das dritte Chloratom nur äufserst schwierig sich austauschen läfst.

Monochlorcrotonsäure.

Sie ist das Endproduct bei der Behandlung der Trichlorcrotonsäure mit Zink und Salzsäure, und scheidet sich nach einiger Zeit in schönen Krystallen aus der Lösung aus. Sie besitzt einen eigenthümlichen aromatischen Geruch, ist sehr flüchtig und läfst sich mit Wasserdämpfen leicht destilliren. Sie schmilzt bei 100°.

Die Analysen führten zu folgenden Zahlen :

1) 0,2850 Grm. Substanz gaben 0,4204 CO_2 = 0,1146 C, und 0,1160 H_2O = 0,0129 H.

2) 0,4120 Grm. Substanz gaben 0,4846 AgCl = 0,1199 Cl.

Der Formel $C_4H_5ClO_2$ entsprechen :

		Versuch :	
	Theorie :	1)	2)
C_4	39,83	40,21	—
H_5	4,15	4,52	—
Cl	29,46	—	29,09
O_2	26,56	—	—
	100,00.		

Die Monochlorcrotonsäure nimmt Brom mit Leichtigkeit auf, wodurch ihre Ungesättigtheit zur Genüge bewiesen wird. Wir haben die Producte der Einwirkung nicht näher untersucht, weil Herr Sarnow, Assistent im hiesigen Laboratorium, mit dieser Säure sich eingehend zu beschäftigen beabsichtigt. Er wird auch versuchen, die Crotonsäure selbst daraus darzustellen.

Beiträge zur Kenntnifs der Schwefelstickstoffsäuren;

von *Ad. Claus* *).

II.

Vor einem Jahre habe ich in einer Mittheilung unter dem gleichen Titel **) eine Reihe von Schwefelstickstoffsäuren beschrieben, die ich mit dem gemeinsamen Namen „Sulfammonsäuren“ umfafste, und von denen ich hervorhob, dafs sie sich ihrem chemischen Charakter nach ganz wesentlich von den übrigen von Fremy ***) entdeckten interessanten Schwefelstickstoffverbindungen unterscheiden. — Mit dem Studium der letzteren habe ich mich seitdem ununterbrochen beschäftigt. Freilich haben die grofsen Schwierigkeiten, die sich diesen Untersuchungen entgegenstellen, mich gegenwärtig noch nicht bis zu dem Punkte gelangen lassen, dafs ich eine *vollständig erschöpfende* Mittheilung über *alle* die zahlreichen Verbindungen, welche dieser interessanten Körperklasse angehören, zu liefern im Stande wäre; allein die von mir bis jetzt erzielten Resultate möchten doch wohl entschieden genügen, um über die complicirten chemischen Vorgänge bei der Bildung dieser Verbindungen, sowie über die chemischen Beziehungen derselben in einfacher Weise ein klares Licht zu verbreiten. Und ich glaube mit den folgenden Mittheilungen um so weniger zögern zu sollen, als die schon bei mittlerer Temperatur so störend hervortretende leichte Zersetzbarkeit der

*) Aus den Berichten der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. Br. 1870, V, 181 vom Verfasser mitgetheilt.

**) Diese Annalen CLII, 336.

***) Daselbst LVI, 315.

meisten Schwefelstickstoffkörper es geboten erscheinen liefs, die weitere Fortsetzung meiner Arbeiten auf diesem Gebiet bis zum Eintritte der kälteren Jahreszeit zu verschieben.

Die erste Frage, deren experimentelle Erledigung mir von gröfster Wichtigkeit für die Gewinnung eines richtigen Ueberblicks zu sein schien, war die, warum Fremy beim Vermischen der neutralen Lösungen von schwefligsaurem und salpetrigsaurem Kali *andere* Producte erhalten hatte, als beim Einleiten von schwefliger Säure in alkalische Lösungen von salpetrigsaurem Kali? — Die wohl am Nächsten liegende Antwort hierauf, dafs man es im ersteren Fall mit einer Reaction in *neutraler*, im zweiten Fall dagegen mit einer Reaction in *stark alkalischer* Lösung zu thun habe, ist schon durch meine früheren Angaben ausgeschlossen; denn einmal habe ich constatirt, dafs sich, sobald aus der neutral reagirenden Mischung die Ausscheidung von tetrasulfammonsaurem Kali beginnt, sogleich auch proportional derselben alkalische Reaction einstellt, und zweitens habe ich gezeigt, dafs *unter sonst gleichen* Umständen, auch nach Zusatz *eines sehr bedeutenden Ueberschusses von freiem Aetzkali*, *keine Aenderung* im Verlauf der ersteren Reaction bewirkt wird. — In gleicher Weise war auch schon eine andere Erklärung, die man in der beim Neutralisiren der freien Base durch schweflige Säure erzeugten Wärmeentwickelung hätte suchen können, durch meine früheren Versuche widerlegt, nach denen, wenn die beiden Salze in *kochend heifser, sei es neutraler oder alkalischer* Lösung, in dem früher hervorgehobenen Verhältnifs von 4 M. zu 1 M. vermischt werden, beim Erkalten *immer nur die Ausscheidung von trisulfammonsaurem Salze* erfolgt; doch mufs ich speciell hierzu hervorheben, dafs dieses nur Bezug hat auf die Frage, ob *sulfammonsaure* Salze einerseits oder die *übrigen* Schwefelstickstoffkörper andererseits gebildet werden, und dafs für die

Entstehung der letzteren durch die Temperatur *eben so* Modificationen bedingt werden, wie das für die ersteren gilt, von denen ja bekannt ist, dafs je nach der niederen oder höheren Temperatur entweder tetra- oder trisulfammonsaures Kali vorherrschend auftritt. — Eine dritte Erklärungsweise endlich, die a priori auch ziemlich naheliegend war, hat sich dagegen der Hauptsache nach als zutreffend erwiesen: die Erklärung nämlich, dafs das *Mengenverhältnifs* der zur chemischen Wirkung gebrachten schwefligen Säure gegenüber der salpetrigen Säure das Mafsgebende sei, und zwar in der Art, dafs wesentlich *sulfammonsaure Salze* erzeugt werden, wenn die *schweflige Säure* in bedeutend *überwiegender* Menge vorhanden ist, dafs dagegen die übrigen Schwefelstickstoffverbindungen namentlich dann entstehen, wenn dieses nicht der Fall ist. Man kann daher nach beiden Methoden, sowohl dadurch, dafs man fertig gebildetes schwefligsaures Kali mit salpetrigsaurem mischt, als auch dadurch, dafs man das erstere Salz durch Einleiten von schwefliger Säure in mit salpetrigsaurem Kali gemengte Kalilauge erst bildet, *beide Arten von Schwefelstickstoffkörpern beliebig* erhalten, wie man das ja von vorne herein nicht anders hätte erwarten sollen. Und dafs sich, wie es Fremy ganz richtig beobachtete, die eine Methode (Vermischen der Salzlösungen) am Besten zur Darstellung der sulfammonsauren, die andere dagegen (Einleiten von schwefliger Säure) am Besten zur Gewinnung der übrigen Schwefelstickstoffsalze eignet, das rührt eben daher, dafs man im letzteren Fall natürlich nicht gleich von vorne herein einen Ueberschufs von schwefliger Säure erzielen kann, und dafs in Folge der Anwendung von sehr concentrirten Lösungen, zumal bei der Gegenwart des vielen noch nicht gesättigten Kalihydrats die Ausscheidung der letzteren Salze ziemlich bald erfolgt; während man umgekehrt beim Vermischen der neutralen Lösun-

gen, namentlich die Lösung des schwefligsauren Kali's *nicht so concentrirt* anwenden kann, dafs die Krystallisation der in *Wasser leichter löslichen letzteren* Salze, wenigstens bald einträte. Wird aber beim Vermischen ein grofser Ueberschufs von schwefligsaurem Kali angewandt, so dafs die Bildung von sulfammonsauren Salzen begünstigt wird, so scheiden sich diese, die in Wasser sehr schwer löslich sind, sofort in grofsen Massen aus, selbst bei Anwendung ziemlich verdünnter Lösungen. — Indessen *ganz schlagend genau* entspricht diesen Betrachtungen der Verlauf der Reactionen doch *nie*, insofern *immer* und *unter allen Umständen wenigstens geringe Mengen* von *sulfammonsauren* Salzen entstehen, durch deren Auftreten natürlich der Ueberblick über die Vorgänge bedeutend getrübt wird. Ich kann auf die Details der zeitraubenden Versuche, die ich beim Studium dieser Verhältnisse ausführen mufste, hier nicht näher eingehen, und gebe im Folgenden zur besseren Uebersicht nur kurz die Resultate.

Zunächst wurde für die Prüfung der Reaction, die beim Vermischen der neutralen Salze eintritt, mit concentrirten Lösungen von genau bekanntem Gehalte eine Versuchsreihe ausgeführt, in welcher von Mischungen, die 8 Molecule schweflige Säure auf 1 Molecul salpetrige Säure enthielten, ausgegangen und in den folgenden Mischungen gradatim die Menge der ersteren vermindert, bis das Verhältnifs 1 zu 1 erreicht war, und dann eben so die Menge der letzteren vermehrt wurde, bis umgekehrt Mischungen von 1 Molecul schwefliger Säure mit 8 Moleculen salpetriger Säure resultirten. Im Allgemeinen erfolgen in allen den Gemengen, die *mehr* als 1 Molecul schwefliger Säure auf 1 Molecul salpetriger Säure enthalten, nach kurzer Zeit *beträchtliche Krystallisationen von tetrasulfammonsaurem Kali*, am *Reichlichsten* in denen, die genau oder annähernd *4 Molecule schweflige*

Säure auf 1 Molecul salpetrige Säure enthalten. In den an salpetriger Säure *reicheren* Lösungen, die also *weniger* als 1 Molecul schweflige Säure auf 1 Molecul salpetrige Säure enthalten, tritt dieselbe Krystallisation allerdings auch ein, aber in bedeutend geringerem Mafse, und in den an salpetriger Säure reichsten Mischungen erst nach längerer Zeit, nur höchst selten gar nicht. Filtrirt man nun von diesen Ausscheidungen ab, so erfolgt bei längerem Stehen nach und nach eine *neue reichliche* Abscheidung, *aber von total verschiedenen Krystallen*, die sich durch ihre charakteristischen Formen leicht mit einem weiter unten genauer zu beschreibenden Schwefelstickstoffsalz, das nicht zu den sulfammonsauren gehört, identificiren lassen. — Allein *dieses selbe Salz* ist *auch*, wenn freilich in bedeutend geringerer Menge, aus den meisten der *ersteren* Lösungen zu erhalten, und nur *diejenigen* Mischungen, die *über 4 Molecule schweflige Säure auf 1 Molecul salpetrige Säure halten, liefern diese Krystalle nicht.* Also *allein in dieser letzten* Beziehung läfst sich *eine scharf markirte Grenze* feststellen. Tetrasulfammonsaures Kali krystallisirt *immer zuerst* heraus, wenn *überhaupt* eine Abscheidung erfolgt, und aus den an salpetrigsaurem Kali sehr reichen Lösungen, in denen das erstere, eigentlich ausnahmsweise, *nicht* stattfand, konnten *überhaupt* keine Schwefelstickstoffverbindungen erhalten werden. Nach wochenlangem Stehen schied sich aus ihnen durch Oxydation entstandenes *schwefelsaures Kali* ab. — In ganz ähnlicher Weise erhält man beim Einleiten von schwefliger Säure in die alkalische Auflösung von salpetrigsaurem Kali niemals eins der übrigen Schwefelstickstoffsalze *ohne* gleichzeitige Ausscheidung von sulfammonsauren Salzen, was wohl nur so zu erklären ist, dafs auch beim langsamen und nur kurzen Einleiten *doch an einzelnen* Stellen der Flüssigkeit die zu *ihrer Bildung günstigen Bedingungen* eintreten.

Ich habe auch in dieser Richtung unter den *verschiedensten* Bedingungen zu wiederholten Malen lange Versuchsreihen ausgeführt, indem Lösungen der verschiedensten Concentrationen, mit den verschiedensten Gehalten an Kalihydrat angewandt, und zu den verschiedensten Zeiten das Einleiten der schwefligen Säure unterbrochen wurde. Bei vorsichtiger Leitung und rechtzeitiger Unterbrechung der Operation kann man freilich die Menge der sulfammonsauren Salze bis zu einem gewissen Grade herabdrücken; aber derartige Salze (und weiter unten wird gezeigt, weshalb ich nicht bestimmen konnte, *welches* dieser Salze das sich vorzugsweise bildende ist) treten *immer* auf, und eine Anfangsgrenze für ihre Bildung konnte ich *nie* auffinden. Auf einige dieser Versuche werde ich im Späteren noch ausführlicher zurückkommen müssen, hier sei nur als *wichtigstes Resultat* hervorgehoben, *dafs bei Anwendung hinlänglich verdünnter Lösungen durch ausreichend lange fortgesetztes Einleiten von schwefliger Säure als Endproduct nur reines trisulfammonsaures Kali erhalten werden kann, dafs also von den übrigen Schwefelstickstoffsalzen wenigstens die ursprünglich bei der Reaction entstehenden* (siehe weiter unten) *durch fortgesetztes Behandeln mit schwefliger Säure in dieses Salz übergeführt werden können.* Und gerade in dieser Thatsache, die für die oben aufgestellte Behauptung das schlagendste Argument liefert, scheint mir nun auch der wesentlichste Anhaltspunkt zu liegen, der das Verhältnifs und die Beziehungen der übrigen Schwefelstickstoffsäuren zu den Sulfammonsäuren *in höchst einfacher und klarer Weise* zu erkennen gestattet. Denn wenn, wie die früher von mir entwickelten Zusammensetzungen und die daraus abgeleiteten Constitutionen der Sulfammonsäuren bedingen, die Reaction der schwefligen Säure gegen die salpetrige Säure, bei welcher sie entstehen, *nichts Anderes als eine Reduction der letzteren* durch die erstere ist, wobei

schliefslich nur nicht *Ammoniak*, sondern, wenn ich so sagen darf, *substituirte Ammoniumverbindungen* (NH_4, $4[SO_3K]$; NH_2, $3[SO_3K]$; NH_3, $2[SO_3K]$) resultiren; so müssen die aus dem salpetrigsauren Kali durch Einwirkung *geringerer* Mengen schwefliger Säure entstehenden Producte einfach als *intermediäre* Zwischenverbindungen erscheinen, in denen die *Reduction der salpetrigen* Säure *nicht so weit*, wie in den Sulfammonsäuren, gegangen ist, in denen mit anderen Worten *der Stickstoff zum Theil noch, mehr oder weniger, direct mit Sauerstoff verbunden* geblieben ist, wie ich das ja schon früher aus anderen Betrachtungen abgeleitet und vermuthungsweise *) ausgesprochen habe. In der That stimmen damit nicht nur die Reactionen dieser Körper, sondern auch ihre Zusammensetzungen überein, und der Einfachheit wegen bezeichne ich diese Gruppe im Gegensatz zu den „*Sulfammonsäuren*" mit dem Namen „*Sulfoxyazosäuren*", während ich die Bezeichnung „*Schwefelstickstoffsäuren*" als die allgemeinere für beide Gruppen beibehalte.

Wenn im Vorhergehenden gesagt ist, dafs man nach den *beiden* von Fremy zur Gewinnung von Schwefelstickstoffsalzen angegebenen Methoden *beliebig* die *eine* oder die *andere* Art derselben erhalten könne, so gilt dieses doch nun nicht so ohne Weiteres für die Darstellung *aller* Sulfoxyazoverbindungen, insofern es mir, bis jetzt wenigstens, *nur für eine einzige* derselben gelungen ist, sie direct durch Vermischen der neutralen Salzlösungen zu gewinnen; und diese letztere ist, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird, gewifs keins von den *ursprünglich* entstandenen Producten, sondern sie ist vielmehr unbedingt erst durch *secundäre* Zersetzung eines anderen Sulfoxyazosalzes, das sich aber wegen

*) Vgl. diese Annalen CLII, 358.

seiner leichten Löslichkeit in der nicht stark alkalischen Flüssigkeit *gar nicht ausgeschieden* hatte, entstanden. — Für die Darstellung der im Folgenden näher beschriebenen Verbindungen habe ich daher immer die *andere Methode*, Einleiten von schwefliger Säure in *stark alkalische, sehr concentrirte* Lösungen von salpetrigsaurem Kali *) angewendet. Im Ganzen scheinen die reducirenden Vorgänge, welche hierbei erfolgen, ziemlich complicirter Natur zu sein; denn je nach den Umständen erhält man als Ausscheidung Salzgemenge, welche sich sowohl in ihren chemischen wie physikalischen Eigenschaften *ganz verschieden* zeigen, so dafs man daraus auf die Existenz einer *gröfseren Anzahl derartiger intermediärer Reductionsproducte* (Sulfoxyazosäuren) schliefsen möchte. Und das ist auch ganz gewifs richtig; allein dieselben entstehen *nicht alle* durch, wenn ich so sagen darf *coordinirte* Reactionen, sondern es sind, so weit meine Versuche ergeben, *nur zwei Verbindungen, die als die ursprünglich entstehenden zu betrachten sind,* und die *anderen* entstehen erst durch *secundäre* Zersetzungen *aus diesen*, und können auch, wie ich sicher habe nachweisen können, durch *andere* Reactionen, als *Einleiten von schwefliger Säure*, aus den ersteren erhalten werden. Ich bezeichne die beiden Salzge-

*) Um es nicht an ganz genauen Angaben, die eine etwaige Wiederholung meiner Untersuchung erleichtern können, fehlen zu lassen, sei hierzu erwähnt, dafs ich meistens mit Lösungen der folgenden Concentration arbeitete (wenn auch nicht immer ganz genau abgemessen) : 200 Grm. (gewöhnliches, käufliches) Kalihydrat in 200 CC. Wasser gelöst, mit salpetriger Säure nahezu gesättigt und nach dem Abfiltriren der ausgeschiedenen Thonerde mit 200 Grm. Kalihydrat, in 100 CC. Wasser gelöst, gemischt; oder 200 Grm. salpetrigsaures Kali (durch Schmelzen von Salpeter dargestellt) und 200 Grm. Kalihydrat zusammen in 300 bis 400 CC. Wasser gelöst.

menge *), von denen ich bei allen den folgenden Untersuchungen ausgegangen bin, und für deren Darstellung sich die Bedingungen ziemlich genau feststellen lassen, in Ermangelung geeigneter rationeller Namen mit A und B.

Salzgemenge A.

Zur Gewinnung dieses Productes wird ein rascher Strom gereinigter schwefliger Säure durch eine Lösung von salpetrigsaurem Kali (siehe Anm. S. 59), *die von aufsen nicht abgekühlt ist*, geleitet, bis die *Ausscheidung von Thonerdehydrat* (vom käuflichen Kalihydrat herrührend) *einzutreten* beginnt; die mittlerweile ziemlich heifs gewordene Lösung, die zugleich eine eigenthümlich schmutzig-gelbe Farbe angenommen hat, wird sofort von der Thonerde abfiltrirt, und erstarrt dann nach einiger Zeit beim Erkalten zu einem vollständigen Krystallbrei, der so dicht ist, dafs beim Umkehren des Gefäfses Nichts herausfliefst. Durch heftiges Schütteln wird die Masse beweglich und die natürlich noch sehr stark alkalische Mutterlauge wird durch Pressen der auf ein leinenes Tuch gebrachten Masse, oder besser und vollständiger noch auf Trichtern mit möglichst kleinen Filtern, die mit Bunsen'schen Saugapparaten in Verbindung stehen, entfernt. — Die Mutterlauge enthält noch viel unverändertes salpetrigsaures Kali und kann nach Zusatz neuer Mengen Kalihydrat noch mehrmals zu der gleichen Reaction verwendet werden. *Die ausgepreſste Krystallmasse erscheint unter dem Mikroscop als aus kleinen Nädelchen oder dünnen Säulchen bestehend* und scheint demnach *eine homogene Substanz* zu repräsentiren. Allein dafs das letztere *nicht* der Fall ist,

*) Dafs sich niemals *nur ein einzelnes Salz* erhalten läfst, sondern dafs sich immer mehrere neben einander bilden, ist schon mehrmals hervorgehoben worden.

davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man den Krystallkuchen mit kaltem Wasser behandelt; denn *ein Theil* desselben löst sich *verhältnifsmäfsig leicht in wenig kaltem Wasser* auf, während *der andere*, bald gröfsere, bald geringere Theil *fast vollkommen unlöslich* darin ist. — Die letzteren unlöslichen Krystalle sind der Zusammensetzung, sowie ihren Eigenschaften nach reines *trisulfammonsaures Kali*, von dem ich es jedoch dahingestellt sein lassen mufs, ob dieses Salz sich als solches von vornherein in der Krystallmasse befindet, oder ob es erst nachträglich durch die Einwirkung des Wassers aus ursprünglich vorhandenem *tetrasulfammonsaurem Kali* entstanden ist, oder ob endlich beides der Fall ist. Anfangs schien mir das letztere das Wahrscheinlichste, da ich in der durch Ausziehen der Masse A mit kaltem Wasser enhaltenen Lösung *stets* nicht unbedeutende Mengen von schwefelsaurem Kali nachweisen konnte, und eben so auch immer in der aus dem Krystallbrei ausgepreſsten Mutterlauge dasselbe Salz fand und dessen Auftreten in beiden Fällen am Einfachsten von der Spaltung des tetrasulfammonsauren Kali's in trisulfammonsaures und schwefelsaures herleiten zu müssen glaubte. Allein dieser letztere Schlufs trifft doch nicht zu, da die Schwefelsäure im *einen* Fall ja eben so gut auch als ein Nebenproduct bei der *Bildung der Sulfoxyazosäure* entstanden sein, wie im anderen Fall von *einer Spaltung eben dieser Säure* beim Auflösen in kaltem Wasser herrühren kann. Uebrigens mufs ich dazu bemerken, dafs die Nachweisung der Schwefelsäure in diesen Lösungen durchaus *keine leichte* und *nur bei grofser Vorsicht eine sichere ist*, weil sie natürlich *nur nach dem Ansäuern* vorgenommen werden kann, wodurch aber *schon fast momentan* Zersetzungen der Sulfoxyazoverbindungen *eben unter Bildung von Schwefelsäure* bewirkt werden. Ich habe im Anfang meiner Untersuchungen der Entscheidung dieser Frage grofse

Wichtigkeit beilegen zu müssen geglaubt, insofern man aus dem Auftreten von Trisulfammonsäure hätte schliefsen können, dafs diese und die betreffende Sulfoxyazosäure aus der Einwirkung bestimmter Mengen schwefliger Säure auf bestimmte Mengen salpetriger Säure *neben einander*, also *beide zusammen* aus *einer* Reaction, hervorgingen. Allein seitdem ich fand, dafs man den Krystallbrei A, wenn man ihn sammt der Mutterlauge mit vielem Wasser übergiefst und längere Zeit noch schweflige Säure einleitet, *vollständig* in *reines trisulfammonsaures* Kali überführen kann, da scheint mir die Frage nur mehr von untergeordneter Bedeutung zu sein, und man wird, bis sichere Beweise für das Gegentheil erbracht sind, wohl am Einfachsten die Auffassung vor der Hand gelten lassen, dafs, von der Bildung der Sulfoxyazosäuren ganz unabhängig, mit geringen Mengen von diesen oder von salpetrigsaurem Kali an einzelnen Stellen der Flüssigkeit die rasch eingeleitete schweflige Säure *im Ueberschufs* in Reaction tritt, und dafs dadurch theils direct trisulfammonsaures Kali, theils tetrasulfammonsaures Salz gebildet wird, welches dann in der heifsen Lösung, wenigstens partiell, gleichfalls in jenes übergeht.

Neben diesem trisulfammonsaurem Kali ist also nun in dem Salzgemenge A *wenigstens noch ein Schwefelstickstoffsalz* enthalten, welches sich einmal durch seine Leichtlöslichkeit in kaltem Wasser charakterisirt und sich dann andererseits als eine, *nicht* zu den sulfammonsauren Salzen gehörige Verbindung dadurch zu erkennen giebt, dafs die ausgepreſste Masse A schon beim Erwärmen nach dem schwachen Ansäuern mit ganz verdünnter Salzsäure, oder in der Kälte beim Uebergiefsen der festen Substanz mit verdünnten Säuren *Stickoxydgas* entwickelt. — Allein weiter kann ich von diesem Salze selbst nichts Näheres angeben; denn dasselbe zu isoliren ist mir nicht gelungen und wird wohl auch nicht

gelingen können, weil es nur bei Gegenwart von überschüssigem Kali existenzfähig zu sein scheint und *schon beim Auflösen in kaltem Wasser unter Bildung neuer anderer Verbindungen zerfällt.* Läfst man nämlich die kalt erhaltene Lösung, zu deren Herstellung aus A nur wenig Wasser genommen war, stehen, so scheiden sich im Verlaufe von einigen Stunden daraus grofse Krystalle von ganz characteristischer Form aus, die ein *neues* Salz repräsentiren, welches sich auch noch auf verschiedenen anderen Wegen erhalten läfst und das weiter unten als C ausführlich beschrieben werden wird. Dafs dieses Salz in der That nicht die ursprünglich in A enthaltene Sulfoxyazoverbindung ist, geht deutlich aus seinen Eigenschaften hervor; denn es ist in kaltem Wasser *fast vollständig unlöslich*, und entwickelt nur beim Uebergiefsen *mit concentrirter Salpetersäure*, aber *nicht beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, Stickoxydgas.* — Zugleich aber entsteht aufser diesem Salz bei unserer Reaction noch *ein weiteres neues Salz*, das ich jedoch bis jetzt nicht genauer habe untersuchen können und das nur schwierig zu erhalten ist, weil es in Wasser leicht löslich und andererseits leicht zersetzbar zu sein scheint, so dafs, wenn man die von den Krystallen C abgegossene Lösung zum Krystallisiren langsam verdunsten läfst, in der Regel, ehe etwas krystallisirt, Zersetzung und damit saure Reaction durch Bildung von saurem schwefelsaurem Kali eingetreten ist. Endlich ist es möglich, dafs neben diesen beiden Schwefelstickstoffsalzen bei der Zersetzung der in A enthaltenen Sulfoxyazoverbindung durch Wasser auch noch Schwefelsäure, resp. saures schwefelsaures Kali abgeschieden wird; denn ich erwähnte schon oben, dafs sich immer diese Säure in der wässerigen Lösung vorfindet, und aufserdem beobachtete ich öfter, dafs die von dem trisulfammonsauren Kali abfliefsende Lösung, die *Anfangs alkalisch* reagirte, nach eini-

ger Zeit, noch ehe die Krystallisation von C erfolgte, *neutral geworden war*, was sich nur durch die Annahme einer Zersetzung unter Bildung von saurem schwefelsaurem Kali erklären läfst. Allein *nicht immer* ist diese Beobachtung zu machen, und das begreift sich leicht, wenn man bedenkt, dafs ja die Alkalinität der Lösung von dem der Krystallmasse A mechanisch anhängenden Kalihydrat herrührt, welches beim Auspressen nicht entfernt wurde, und dafs es daher eigentlich ein Zufall ist, wenn dieselbe gerade so ausfällt, dafs sie durch das sich bildende saure schwefelsaure Kali genau neutralisirt wird. Ist nun die anhaftende Kalimenge gröfser, als dem letzteren entspricht, so wird man meistens natürlich die Abnahme in der Stärke der alkalischen Reaction kaum wahrzunehmen im Stande sein. Ist sie aber *geringer*, so dafs *saure* Reaction eintritt, dann erhält man *gar keine Krystallisation* mehr, *weder von C noch von einem anderen Schwefelstickstoffsalz*, sondern *dann zerfallen* diese *vollständig* und man findet *nur schwefelsaure* Salze. *Es ist daher zum Gelingen dieser ganzen Reaction, wie sie im Obigen beschrieben wurde, nöthig, dafs eine bestimmte Menge von Kalihydrat dem Salzgemenge A nach dem Auspressen noch anhängen bleibt.*

Nicht minder interessant sind die Reactionen, welche das Salzgemisch A beim Behandeln mit warmem und kochendem Wasser zeigt. Uebergiefst man dasselbe nämlich mit seinem 4- bis 5fachen Volum warmem Wasser, dessen Temperatur jedoch nicht höher als 50° C. sein darf, so löst es sich darin beim Schütteln vollständig auf, und zwar, wie es scheint, ohne Zersetzung zu erleiden, da beim Zutröpfeln von verdünnter Salzsäure in die Lösung, sobald die Neutralisation überschritten ist, Stickoxydgasentwickelung erfolgt. Nach dem Erkalten krystallisirt das trisulfammonsaure Salz und geringe Mengen des unveränderten primären Sulf-

oxyazosalzes heraus, was daran erkenntlich, dafs diese Ausscheidungen, nach dem Trennen von der Lösung, mit Salzsäure Stickoxydgas entwickeln. In der Lösung selbst aber tritt nach einiger Zeit diese Reaction *nicht mehr* ein, so dafs in ihr der *bei weitem gröfste Theil des ursprünglichen Sulfoxyazosalzes* ebenfalls die oben beschriebene Umsetzung erfahren hat, nur dafs in diesem Fall wegen der grofsen Menge Wasser, die zum Lösen des trisulfammonsauren Kali's nöthig war, das Salz C nicht herauskrystallisirt. — *Erhitzt man nun diese letztere Lösung einige Zeit zum Kochen, so wird sie sauer und die Schwefelstickstoffsalze scheinen vollkommen zersetzt*; es läfst sich wenigstens keine Krystallisation derselben mehr erhalten, wie das beim Kochen des reinen Salzes C mit Wasser genau eben so der Fall ist. — Uebergiefst man dagegen das Salzgemenge A etwa mit seinem zweifachen Volum Wasser und erhitzt direct zum Kochen, so löst es sich scheinbar ohne jede Reaction auf, und man erhält aus der erkaltenden Lösung eine reichliche Krystallisation *eines neuen Sulfoxyazosalzes*, das später unter D beschrieben wird, und in der Lösung befindet sich noch ein weiteres Schwefelstickstoffsalz, dessen genaue Untersuchung noch nicht beendet ist; *aber, und das ist das Interessanteste bei dieser Reaction, das trisulfammonsaure Kali ist vollständig verschwunden (wenn lange genug gekocht wurde). Es ist also kaum zu bezweifeln, dafs hier durch die gegenseitige Einwirkung des trisulfammonsauren und des ursprünglich in A enthaltenen Sulfoxyazosalzes wenigstens eins der beiden neuen Salze entstanden ist.* Es ist natürlich klar, dafs wenn dieser Schlufs richtig ist, dabei die beiden ersteren Salze in *ganz bestimmtem gegenseitigem Verhältnifs* wirken müssen, und wenn ihre Bildung von einander unabhängig geschieht, so folgt weiter, dafs nur *in äufserst seltenen Fällen* gerade *dieses richtige Verhältnifs* vorhanden sein kann, dafs vielmehr in den *mei-*

sten Fällen das *eine* oder *das andere Salz* im *Ueberschuſs* sein muſs. *Und in der That trifft das auch wiederum zu.* — Ist nämlich das Salzgemenge A genau nach der oben angegebenen Vorschrift dargestellt, so ist *stets das ursprüngliche Sulfoxyazosalz im Ueberschuſs* gebildet, und in Folge dessen erhält man neben der Krystallisation D immer noch Ausscheidungen von C, die sich schon durch ihre Form mit bloſsem Auge sicher erkennen lassen. Setzt man nun dem Gemenge A *vor* dem Lösen in kochendem Wasser noch reines trisulfammonsaures Kali zu, so wird dadurch, je nach der Menge des letzteren, *das Auftreten von C mehr und mehr vermieden*, und wird endlich ein *gröſser Ueberschuſs von trisulfammonsaurem Kali* dazu genommen, so sieht man *diesen* beim Erkalten der gekochten Lösung *unverändert als erste Krystallisation* wieder herausfallen, während nun natürlich *gar keine Krystalle von C mehr erscheinen.* Dieselbe Reaction läſst sich auch so ausführen, daſs das trisulfammonsaure Kali, das in dem Gemenge A enthalten ist, gar nicht Theil daran nimmt. Dazu wird A mit kaltem Wasser extrahirt und die Lösung mit reinem trisulfammonsaurem Kali gekocht; allein dabei muſs die erstere *sofort nach ihrer Darstellung möglichst rasch* verwendet werden, weil, sobald in ihr die oben erwähnte Umsetzung unter Bildung des Salzes C stattfindet, das gewünschte Resultat *nicht mehr* erzielt werden kann; denn das Salz C setzt sich beim Kochen mit trisulfammonsaurem Kali *nicht* in gleicher Weise um, und in dieser Thatsache liegt wohl *ein weiterer schlagender Beweis, daſs dieses Salz C nicht als solches* in dem Gemenge A enthalten ist. — Es bedarf hiernach wohl kaum der Erwähnung, daſs es von gröſstem Interesse sein müſste, die Zusammensetzung des ursprünglich in A enthaltenen Sulfoxyazosalzes genau festzustellen, um mit Hülfe derselben den im Obigen beschriebenen Reactionen durch Gleichungen Ausdruck geben zu

können. Leider aber ist es mir, wie schon gesagt, bis jetzt nicht möglich gewesen, dieses zu erreichen, und obgleich gerade die mitgetheilten Eigenschaften die Möglichkeit, dieses Salz zu isoliren, mehr als zweifelhaft erscheinen lassen müssen, so werde ich dennoch, sobald ich meine Arbeiten wieder aufnehme, von Neuem auf diesen Punkt zurückkommen. — Einstweilen stelle ich die wesentlichsten Eigenschaften, soweit sie sich nachweisen liefsen, nochmals kurz zusammen: Das Salz krystallisirt in kleinen, durchsichtigen, glänzenden Säulchen, dem trisulfammonsauren Kali vollkommen gleichförmig; löst sich in reinem oder nur schwach alkalischem Wasser in der Kälte leicht auf, wie es scheint, ohne im ersten Augenblick eine Veränderung zu erleiden, kann aber aus dieser Lösung *nicht*, wie ich gehofft hatte, durch Zusatz von Kalihydrat ausgefällt werden, sondern zerfällt in kurzer Zeit in zwei andere Schwefelstickstoffsalze. — Beim Kochen mit Wasser wird es schnell unter Annahme saurer Reaction und unter Bildung von saurem schwefelsaurem Kali zersetzt, nachdem es vorher die erstere Spaltung erlitten zu haben scheint. — Beim Kochen mit trisulfammonsaurem Kali in wässeriger Lösung setzen sich beide Salze um zu zwei neuen Schwefelstickstoffsalzen ohne jede wahrnehmbare Reaction, doch ist zur Vollendung dieser Umsetzung einige Minuten anhaltendes Kochen nothwendig. — In seiner Mischung mit trisulfammonsaurem Kali *in fester Form* entwickelt es beim Zusammenkommen mit verdünnter Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure Stickoxydgas, und die gleiche Entwickelung erfolgt aus der erwärmten Lösung beim Zutropfen eines ganz geringen Ueberschusses freier verdünnter Salzsäure; im letzteren Falle beginnt die Entwickelung zunächst ganz schwach an der Oberfläche, und setzt sich, in dem Maße stärker werdend, als durch die Zersetzung saures schwefelsaures Kali erzeugt wird, schnell durch die ganze Flüssig-

keit hindurch fort. — Im Anfange meiner Untersuchungen habe ich von dem Gemenge A zahlreiche Analysen ausgeführt, die jedoch selbstverständlich für verschiedene Darstellungen nicht zu übereinstimmenden Resultaten führen konnten. Es sei nur erwähnt, dafs der Kaliumgehalt von 33 bis 36 pC., der Schwefelgehalt zwischen 18 und 23 pC. variirte. — (Trisulfammonsaures Kali enthält 31,4 pC. K und 25,7 pC. S.)

Salzgemenge B.

Wird in eine alkalische Lösung von salpetrigsaurem Kali (Concentration wie oben) schwefligsaures Gas *so* eingeleitet, *dafs man stärkeres Erhitzen der Flüssigkeit durch gutes Kühlen des dieselbe enthaltenden Gefäfses vermeidet*, so beginnt, jedoch erst nach ziemlich lange fortgesetztem Einleiten, die Lösung sich zu trüben, indem sich kleine seideglänzende Krystallnadeln ausscheiden, und ehe man nur Zeit hat, die Einleitung des Gases zu unterbrechen, ist die ganze Flüssigkeit zu einem dicken unbeweglichen Krystallbrei erstarrt. Aus diesem wird die stark alkalische Mutterlauge eben so wie bei A möglichst vollkommen entfernt, und man erhält nun die ausgeschiedenen Krystalle als eine auffallend geringe Menge in Form eines Krystallkuchens, der unter dem Mikroscope betrachtet dem Gemenge A vollkommen gleich erscheint. Er besteht aus durchsichtigen glänzenden Nadeln oder kleinen Säulchen, die in dem ursprünglichen Brei, wie zu Filz vereinigt, eine verhältnifsmäfsig sehr bedeutende Menge Mutterlauge aufgesaugt hatten. Nach dem Auspressen erstarrt die letztere in der Regel nach mehrständigem Stehen von Neuem noch einmal durch Ausscheidung derselben Krystalle; auch aus ihr kann man nach Zusatz frischer Kalimengen durch weitere Einwirkung von schwefliger Säure noch mehrmals die gleiche Reaction erzielen.

Die auf *diesem* Wege erhaltene Substanz bezeichne ich mit B. Sie repräsentirt, wie A, ein *Salzgemenge*, welches *theils aus trisulfammonsaurem Kali*, *theils aus einem Sulfoxyazosalze* in wechselnden Verhältnissen, besteht: Allein *das letztere ist von dem in A enthaltenen ganz charakteristisch verschieden*, und da, wie ich oben ausgeführt habe, die Bildung von trisulfammonsaurem Salze, als eine *für sich ganz selbstständig* vor sich gehende zu betrachten ist, so haben hier die *geänderten Bedingungen* der Reaction, wenigstens für die Erzeugung der Sulfoxyazoverbindungen, einen *wesentlich veränderten* Verlauf derselben bewirkt. — Mit *Sicherheit* jedoch läfst sich hierfür *nur der Unterschied* in der *Temperatur* als *geänderte Versuchsbedingung* hervorheben, während namentlich die *Frage*, in wie weit *in den Mengen von schwefliger Säure*, welche der salpetrigen Säure gegenüber zur Wirkung kommen, *gleichfalls* ein *wesentliches Moment* zu suchen ist, durch den *Versuch selbst nicht* erledigt werden kann. Denn wenn sich auch leicht constatiren läfst, dafs für die Darstellung des Salzgemenges B *längere Zeit*, also bei gleich starker Gasentwicklung auch eine *gröfsere Menge* von schwefliger Säure eingeleitet werden mufs, als zur Erzielung des mit A bezeichneten Productes nöthig ist; so ist damit doch *noch bei Weitem nicht entschieden*, dafs nun auch *an der Bildung des in B vorhandenen Sulfoxyazosalzes* eine *gröfsere Menge von schwefliger Säure* der salpetrigen Säure gegenüber *Theil nehmen müsse*, als an der Bildung der in A vorhandenen Sulfoxyazoverbindung. Denn es wird ja in *beiden* Fällen *neben* den Sulfoxyazosalzen noch *trisulfammonsaures Kali* erzeugt, und erst *dadurch*, dafs man in den einzelnen Fällen die *Mengenverhältnisse* einmal *des letzteren gegenüber den ersteren* und weiter der *ersteren unter einander* feststellen könnte (was aber kaum möglich sein dürfte), würde man berechtigt sein, einen der-

artigen Schlufs aus der *ganzen*, überhaupt zur Anwendung kommenden Menge von schwefliger Säure zu ziehen. Ja die gleich näher zu beschreibenden Eigenschaften des Gemenges B machen es in der That wahrscheinlich, dafs gerade mit der Bildung des *in ihm enthaltenen Sulfoxyazosalzes* eine *weniger* weit gehende Reduction der salpetrigen Säure verbunden anzunehmen, dafs also für *sie auch eine relativ geringere Menge schwefliger Säure nöthig wäre*, als diefs für die Entstehung des in A vorhandenen Sulfoxyazosalzes der Fall ist. Und dafs trotzdem zur Abscheidung des Gemenges B das Einleiten einer gröfseren Menge schwefliger Säure erfordert wird, als zu der des Gemenges A, das findet seine Erklärung einfach darin, dafs im ersteren Falle *bei weitem der gröfste Theil* der eingeleiteten Säure für die Bildung von trisulfammonsaurem Kali zur Verwendung kommt.

Ueber die Zusammensetzung des Salzgemenges B kann ich leider nichts Näheres angeben; denn es gelingt ebensowenig, dasselbe in ganz reinem Zustand, namentlich frei von anhängendem Kalihydrat, zur Analyse geeignet zu erhalten, wie es möglich ist, aus demselben die einzelnen Salze zu trennen, *ohne dafs sie zum Theil zersetzt werden*. — Zunächst beim Zusammenkommen mit Wasser in der Kälte verhält sich das Gemenge B fast genau wie *A*. *Ein Theil* nämlich *löst* sich beim Schütteln *leicht auf*, während der *andere Theil*, und das *ist immer der weitaus gröfsere*, *ungelöst* zurückbleibt; der letztere ist wieder trisulfammonsaures Kali. Aus der wässerigen, schwach alkalisch reagirenden Lösung fallen nach einiger Zeit, wenn man dieselbe mit möglichst wenig Wasser bereitet hat, Krystalle von dem Salz heraus, welches ich vorläufig mit C bezeichnet habe, und die davon abgegossene Mutterlauge liefert nun beim Eindunsten noch *ein weiteres Salz*, das aus äufserst feinen Nädelchen besteht, die zu einer vollkommen kleisterähnlichen

Masse mit einander verfilzt sind. Dieses letztere Salz nenne ich vor der Hand E. Dafs es *nicht* das in B ursprünglich enthaltene Sulfoxyazosalz ist, wird aus dem Folgenden mit Sicherheit hervorgehen. — Die *charakteristischste* Reaction zeigt das Gemenge B beim *Erwärmen mit Wasser.* Uebergiefst man es nämlich mit etwa seinem doppelten Volum Wasser und erhitzt, so genügt die Wassermenge auch beim Kochen nicht, um eine vollständige Lösung zu bewirken. Aber plötzlich, manchmal während des Aufkochens schon, in der Regel aber erst mehrere Secunden nachdem man das Kochen unterbrochen hat, sieht man von den nicht gelösten Krystallen aus eine lebhafte Reaction eintreten. Indem sie sich auf einmal lösen, geht von ihnen eine lebhafte Gasentwickelung aus, die ganze Flüssigkeit schäumt dann fast momentan so lebhaft auf, dafs in der Regel ein Theil derselben aus dem Gefäfs hinausgeschleudert wird, und es resultirt nun eine *klare, sauer reagirende* Flüssigkeit. Das Gas, welches sich hierbei entwickelt, besteht, wie ich auf das Bestimmteste nachgewiesen habe, der Hauptsache nach aus *Stickoxyd* und *Stickstoff*; freien Sauerstoff enthält es demnach *bestimmt nicht*, ob aber nicht geringe Mengen von Stickoxydul darin vorhanden sind, will ich nicht mit Sicherheit absprechen. Aus der sauer reagirenden Lösung setzt sich beim Erkalten eine schöne Krystallisation von disulfammonsaurem Kali ab, und die davon abgegossene Mutterlauge enthält nur noch saures schwefelsaures Kali, aber *keine Spur von Ammoniak.* Das letztere ist von *besonderer Wichtigkeit*; denn sieht man von dem disulfammonsauren Kali ab, das unzweifelhaft nur aus dem trisulfammonsauren Salz durch secundäre Einwirkung des entstandenen sauren schwefelsauren Kali's gebildet wird, so ist es klar, *dafs das in B enthaltene Sulfoxyazosalz beim Kochen mit Wasser nur in schwefelsaures Salz und Stickoxyd und Stickstoff zerfallen*

ist, und daraus folgt dann weiter, dafs *in ihm mehr Sauerstoff enthalten ist, als zur Ueberführung seines Schwefelgehalts in Schwefelsäure nöthig ist.* Für die ganze Auffassung dieses Vorgangs, in dem so recht klar der Unterschied einer Sulfoxyazosäure den Sulfammonsäuren gegenüber gipfelt, mufs es von Wichtigkeit erscheinen, das Verhältnifs vom Stickoxyd zum Stickstoff in dem entwickelten Gas zu bestimmen; allein die vorläufigen Bestimmungen, die ich bis jetzt gemacht habe, haben zu keinem sicheren Resultat geführt, theils wohl wegen der Schwierigkeiten, die sich bei der angewandten Methode der Ausführung entgegensetzen mufsten, theils vielleicht auch wegen der Gegenwart von wechselnden Mengen Stickoxydul. In gleicher Weise war auch durch Vergleichung der gebildeten Schwefelsäuremenge mit dem entwickelten Gasvolum Nichts zu erreichen, da ja stets ein wohl nicht genau zu bestimmender Antheil der entstehenden Schwefelsäure von der Spaltung der Trisulfammonsäure herrührt. Hat man das Gemenge B mit kaltem Wasser ausgezogen und aus der vom trisulfammonsauren Kali abfiltrirten Lösung das Salz C auskrystallisiren lassen, so liefert die davon abgegossene Lösung, in welcher das als E bezeichnete Salz enthalten ist, beim Kochen *nicht mehr* die eben beschriebene Reaction. *Und damit ist denn wohl der Beweis geliefert, dafs das in B enthaltene Sulfoxyazosalz durch Auflösen in kaltem Wasser ähnlich, wie das in A enthaltene, eine Zersetzung erleidet.* Allein in wie fern die Bildung des Salzes C dabei betheiligt ist, das wage ich noch nicht zu entscheiden, namentlich nicht zu behaupten, dafs *dasselbe auch hier als ein Spaltungsproduct mit E zugleich aus dem für B characteristischen Sulfoxyazosalz hervorgeht.* Denn einmal ist die Menge des Salzes C, die aus dem Gemenge B erhalten werden kann, *immer eine verhältnifsmäfsig sehr geringe* und in

manchen Fällen konnte ich sogar das Auftreten dieses Salzes gar nicht beobachten. Es wäre daher immerhin denkbar, dafs überhaupt die Krystallisationen C auch in diesem Falle *nur von demselben Sulfoxyazosalz* herrührten, welches den *einen wesentlichen Bestandtheil* von A ausmacht, und welches dann in der Regel in kleiner Menge in B enthalten anzunehmen wäre, während andererseits auch das Ausbleiben der Krystallisation C daher sich erklären liefse, dafs für die Darstellung der betreffenden Lösungen *zu viel* Wasser angewendet und dadurch eine zu verdünnte Lösung erhalten worden wäre, um die Krystallisation von C zu gestatten. Mit der letzteren Erklärung scheint nun freilich die Thatsache ganz gut übereinzustimmen, dafs ich einigemal, als die Krystallisation C *nicht* erfolgt war, beim Kochen der aus B durch Ausziehen mit kaltem Wasser erhaltenen Lösung abweichende Resultate erhielt; denn während die *nach* Ausscheidung der Krystalle C bleibende Lösung durch *Kochen nicht sauer* wird, trat in *diesen Fällen schnell saure Reaction* ein, und diese würde man leicht durch die Zersetzung des gelöst gebliebenen Salzes C erklären können. Allein obgleich ich die hier beschriebene Reaction des Gemenges B gewifs mehr als 100 Mal ausgeführt habe, waren doch die Fälle, in denen die Ausscheidung von C ausblieb, *sehr selten*, so dafs man dieselben wohl nur als Ausnahmen bezeichnen kann. Und im Uebrigen ist gerade diese Reaction eine so difficile, und die Beobachtung durch die leichte Veränderlichkeit der Salze so erschwert, dafs ich mir für die Entscheidung dieser Frage noch speciellere Versuchsreihen vorbehalten mufs. — Wie dem aber auch sei, *so viel steht jedenfalls fest*, dafs die in den Gemengen A und B enthaltenen Sulfoxyazosalze ganz wesentlich von einander verschieden sind, da das *erstere* beim Kochen mit trisulfammonsaurem Kali sich *mit diesem ohne jede wahrnehmbare Re-*

action zu neuen Salzen umsetzt, das *letztere dagegen* bei der gleichen Reaction unter Entwickelung von Stickoxyd und Stickstoff und unter Bildung von Schwefelsäure *für sich* zerfällt.

Die übrigen Reactionen von B stimmen mit denen von A wieder überein. Beim Erhitzen der trockenen Substanz an der Luft tritt Entwickelung von rothen Dämpfen ein und die Masse schmilzt unter Schäumen zu schwefelsaurem Kali. In gleicher Weise wird beim Ansäuern mit verdünnten Säuren sofort Stickoxydgas entwickelt.

Mit dem Namen von „*sulfazinsaurem Kali*“ hat Fremy ein Product bezeichnet, welches er auf die nämliche Weise, wie ich zur Darstellung des Gemenges A verfahre, erhalten hat, mit dem einzigen Unterschied, dafs er dabei das Einleiten von schwefliger Säure etwas länger fortsetzte. Dieses Product jedoch, das ich zu oft wiederholten Malen, genau nach der Vorschrift Fremy's verfahrend, dargestellt habe, ist *durchaus nicht*, wie Fremy meint, ein *einfaches Salz*, es ist vielmehr *ebenfalls ein Gemenge*, und zwar ein *Gemenge, in dem in der Regel die Bestandtheile der beiden im Oberen beschriebenen Gemische A und B enthalten sind.* Damit scheinen allerdings einige der von Fremy für sein sulfazinsaures Kali angegebenen Reactionen im directen Widerspruch zu stehen. Allein *gerade diese* fand ich bei genauerer Untersuchung *nicht* bestätigt, während *andere Thatsachen gar keinen Zweifel daran* gestatten, dafs ich dieselbe Substanz, wie Fremy, unter den Händen hatte. — Zu den ersteren unrichtigen oder nicht genauen Angaben Fremy's gehört zunächst die, „*dafs das Salz leicht löslich in Wasser und daraus krystallisirbar sei*“. Wenn damit, was zu vermuthen, in *kaltem* Wasser gemeint sein soll, so ist, wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, *der erste Theil der Angabe nur theilweise richtig* und den letzteren Theil der Angabe hat Fremy in seinem folgenden Satz selbst widerlegt;

denn er fährt fort: „*Es zersetzt sich indessen beim Auflösen in Wasser* (kaltem? oder warmem?) *sogleich* u. s. w." — Sodann heifst es weiter: „Erhält man eine Auflösung von sulfazinsaurem Kali längere Zeit im Sieden, so wird die stark alkalische Flüssigkeit . . . . sauer. Sie enthält dann nur schwefelsaures Kali und Ammoniak als Endproducte; es entwickelt sich dabei Sauerstoffgas." — Die Bildung von *Ammoniak* ist hier für die Reaction beim *anhaltenden Sieden richtig*, und zwar stammt dasselbe von dem in der sauren Flüssigkeit sich allmälig zersetzenden disulfammonsauren Kali her, das man, wie oben erwähnt, bei nur einmaligem Aufkochen, wobei kein Ammoniak gebildet wird, als *solches* erhalten kann. Allein *die Angabe der Sauerstoffgasentwickelung ist mir rein unerklärlich*, und da sie auch nur so nebenbei gemacht ist, so scheint sie mir mehr aus dem Zweck, eine glatt aufgehende Gleichung für die Reaction zu geben, als aus wirklicher Beobachtung hervorgegangen zu sein. — Ob Fremy aus seinem sulfazinsauren Kali beim Kochen mit Wasser die lebhafte Entwickelung von Stickoxyd und Stickstoff, wie sie das Gemenge B liefert, erhalten hat, ist aus seinen Mittheilungen nicht zu ersehen. Ich habe sie bei meinen Versuchen bald in *energischer*, bald in *weniger deutlicher* Weise beobachten können, und es wird ja auch kaum auffallend erscheinen können, wenn dieselbe unter Umständen *gar nicht* eintritt. Wenn aber *überhaupt die Entwickelung eines Gases* stattfindet, so besteht dasselbe *immer* im Wesentlichen aus *Stickoxyd und Stickstoff*.

Salz C.

Disulfhydroxyazosaures Kali: $2\,(\overset{\overset{\displaystyle NOH}{\|}}{SO_3K}) + 2\,H_2O$

Man erhält diese Verbindung, durch ihre ganz charakteristische Krystallform leicht erkenntlich, auf verschiedene

Weise. Zunächst, wie schon erwähnt, aus den Gemengen A und B, vorzüglich aus dem ersteren, wenn man dieselben mit wenig kaltem Wasser schüttelt und die erhaltene Masse nach einigen Minuten filtrirt; aus der Lösung krystallisirt meist schon im Verlauf von 2 bis 3 Stunden das Salz in schönen grofsen Krystallen heraus, die man nur einigemal mit kaltem Wasser abzuwaschen braucht, um sie in ganz reinem Zustand zu erhalten. — In gröfseren Mengen kann man das Salz ferner in der Weise darstellen, dafs man ganz wie für die Darstellung des Gemenges B verfährt, zu der ziemlich warm gewordenen Lösung aber, noch ehe sich Thonerdehydrat auszuscheiden anfängt, etwa das gleiche Volumen kaltes Wasser setzt und nun noch kurze Zeit schwefligsaures Gas einleitet; die Lösung mufs, wenn man das Einleiten unterbricht, noch deutlich alkalische Reaction zeigen. Nach mehrstündigem Stehen im Kalten beginnt sie dann Krystalle auszuscheiden und nach dem Stehen über Nacht ist regelmäfsig eine sehr ansehnliche Abscheidung erfolgt. Dieselbe besteht aufser den schweren grofsen Krystallen C immer noch aus nicht unbeträchtlichen Mengen feiner Nadeln (namentlich trisulfammonsaures Kali), welche letzteren man aber nach dem Abgiefsen der Mutterlauge durch sechs- bis achtmaliges Schütteln mit kaltem Wasser leicht vollständig abschlämmen und so entfernen kann. — Endlich lassen sich die Krystalle C auch durch Vermischen von neutralem schwefligsaurem und salpetrigsaurem Kali erhalten, wenn man weniger als 4 Mol. des ersteren Salzes auf 1 Mol. des letzteren in nicht zu verdünnten Lösungen verwendet. Wie schon oben erwähnt ist dieses Salz C die einzige Sulfoxyazoverbindung, die ich bis jetzt auf *diesem Wege* darstellen konnte; dasselbe entsteht aber dabei immer nur in verhältnifsmäfsig sehr geringer Menge, während sulfammonsaure Salze bedeutend über-

wiegend auftreten. Da deren Ausscheidung aber grofsentheils weit früher als die Krystallisation von C erfolgt, so kann man die ersteren der Hauptsache nach dadurch trennen, dafs man die gemischte Lösung von der im Verlauf von 4 bis 5 Stunden gefallenen Krystallmasse abfiltrirt. — Die nach weiterem 10- bis 12stündigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle C sind dann freilich doch immer wieder mit neugebildeten sulfammonsauren Salzen gemengt; allein die geringen Mengen der letzteren, deren feine leichte Nadeln beim Schütteln mit Wasser vollständig aufgeschlämmt werden, lassen sich nun auf diese Weise schnell entfernen.

Das nach der einen oder anderen der beschriebenen Methoden gewonnene Salz besteht aus schweren harten, oft einen viertel Zoll langen, durchsichtigen glänzenden Krystallen, die als sehr stark verlängerte Octaëder erscheinen, deren stumpfe Winkel aber immer fast vollständig abgerundet sind, so dafs die Form derselben aufs lebhafteste an die von Wetzsteinen erinnert. In kaltem Wasser ist es so gut wie unlöslich, in warmem Wasser dagegen löst es sich beim längeren Schütteln allmälig in nicht sehr grofser Menge auf, doch mufs man für die letztere Reaction sehr vorsichtig darauf sehen, dafs die Temperatur 40 bis 60° C. nicht übersteigt; denn sobald dieses geschieht, tritt sofort Zersetzung ein, die Flüssigkeit wird stark sauer und nun werden sehr grofse Mengen der Krystalle unter vollkommener Zersetzung, aber ohne weitere wahrnehmbare Reaction, aufgenommen. Dabei wird jedoch nicht eine vollkommene Zersetzung *in dem Sinne* bewirkt, dafs die Verbindung in schwefelsaures Kali und Ammoniak, also *gänzlich* zerfiele, sondern indem sich saures schwefelsaures Kali abspaltet, entsteht ein neues Schwefelstickstoffsalz, das weiter unten beschrieben werden wird. — Man kann also nur durch Anwendung grofser Vorsicht ziemlich verdünnte

Lösungen das Salzes C bereiten, und aus diesen wieder die unveränderten Krystalle zu erhalten ist mir nicht gelungen. Will man die Lösung bei niederer Temperatur verdunsten lassen, so zeigt sie nach einiger Zeit saure Reaction, und die gleiche Zersetzung, wie sie durch Kochen bewirkt wird, ist eingetreten. — Die reine Lösung giebt, vielleicht eben wegen ihrer grofsen Verdünnung, mit neutralen Blei-, Baryt- und Silbersalzen keine Fällungen, aber interessant ist es, wie durch die Gegenwart eines Barytsalzes der Zerfall der Verbindung beschleunigt wird. Giefst man nämlich zu einer ganz erkalteten Lösung derselben die Lösung eines Barytsalzes, so kann man in der Regel schon nach einigen Minuten das Eintreten einer Trübung durch gebildeten schwefelsauren Baryt wahrnehmen, die nun, da zugleich die Lösung sauer wird, schnell fortschreitet. Wendet man noch warme Lösungen an oder erwärmt man auch nur auf etwa 40° C., so erfolgt die Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt fast momentan: eine äufserst instructive Reaction, welche zeigt, wie die Neigung des Baryts, sich mit Schwefelsäure zu unlöslichem schwefelsaurem Baryt zu verbinden, die Bildung von Schwefelsäure unterstützt. — Durch Hinzufügen eines Tropfens freier Säure zu der reinen neutralen Lösung wird der Zerfall der Verbindung gleichfalls momentan bewirkt. — Nicht minder, als in seiner wässerigen Lösung, ist das Salz C *in fester Form* durch seine *ungemein geringe Beständigkeit* ausgezeichnet, und namentlich, wenn man dasselbe durch sorgfältiges Abspülen mit Wasser *ganz rein, besonders absolut frei von jeder Spur alkalischer Reaction* dargestellt hat, tritt dieselbe fast regelmäfsig einer jeden genaueren Untersuchung in äufserst störender Weise entgegen. Ich habe leider mehr als einmal die sehr unangenehme Erfahrung machen müssen, dafs die schönsten Krystalle, wenn ich sie nach dem Abpressen zwischen Fliefspapier

kaum eine halbe Stunde unter dem Recipienten der Luftpumpe oder im Exsiccator über Schwefelsäure gehalten hatte, mir unter den Händen, ehe ich zur Wage gelangen konnte, zu einer undurchsichtigen, sauer reagirenden Masse zerfallen waren. Hängt dagegen den Krystallen noch freies Kali an, so zeigen sie sich weit beständiger, und dasselbe gilt auch für ihre wässerigen Lösungen, und wie überhaupt die Gegenwart von freier Base die Erhaltbarkeit der meisten Schwefelstickstoffkörper begünstigt, so kann man das Salz C sogar in einer *kochenden Kalilösung* auflösen und daraus, wie es scheint, *unverändert umkrystallisiren*. Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle zeigen freilich nicht mehr ganz die ursprüngliche charakteristische Form; sie scheiden sich aus der erkaltenden Lösung als auf einer Seite zusammengewachsene Spiefse aus, und enthalten immer freies Kali eingeschlossen, das man durch blofses Waschen mit Wasser nie ganz entfernen kann; endlich kann man sie oft wochenlang aufbewahren, ohne dafs sie sich zersetzen. Allein diese Verschiedenheiten hängen doch *entschieden nur* mit der Wirkung von *mechanisch anhängendem Kali* zusammen und rühren *nicht etwa daher, dafs sich ein neues, anderes Schwefelstickstoffsalz gebildet hätte*: denn als ich diese Krystalle analysirte (natürlich nach gutem Auswaschen mit kaltem Wasser), fand ich ihren Kaliumgehalt allerdings um einige Procente *höher, als den des reinen Salzes* C; allein als ich sie noch einmal aus heifsem Wasser umkrystallisirt hatte, was ohne Zersetzung gelang, ergab sich nun bei der Analyse der *neuen Krystalle* der Kaliumgehalt *geringer*, als im ersten Fall. *Dasselbe Verhältnifs wiederholte sich* für die *zum dritten Male umkrystallisirten Krystalle*, und als ich diese *nochmals mit heifsem Wasser* behandelte, da erfolgte *Zersetzung, die Lösung wurde sauer*. — Beim Erhitzen, namentlich wenn man die Temperatur ziemlich rasch steigen läfst, erleiden

die reinen Krystalle in der Regel schon zwischen 80 und 90° C. plötzliche Zersetzung, die unter Ausgabe von sauer reagirenden Dämpfen und Auseinandersprengen der Krystalle verpuffungsartig eintritt; durch ganz langsames Steigenlassen der Temperatur in einem gröfseren Luftbad gelingt es aber doch manchmal unter günstigen Umständen, die Temperatur über 100° C. in die Höhe zu treiben, ohne dafs diese Verpuffung erfolgt, und auf diese Weise ist es mir gelungen, nachzuweisen, dafs die Krystalle Krystallwasser enthalten, und das letztere zu bestimmen. Ich gebe hier nur die Zahlen aus *denjenigen* Versuchen, bei welchen sich *nachweisen* liefs, dafs die über 100° C. erhitzte Substanz noch *vollständig* neutral reagirte. *Für ganz absolut genau* möchte ich aber *selbst diese Zahlen* nicht einmal ansehen; denn ob wirklich in einem dieser Versuche das *sämmtliche* Krystallwasser ausgetrieben war, dafür habe ich keine Controle finden können. Wenn man nämlich die auf 100° C. erhitzten, ganz verwitterten Krystalle nach dem Wägen noch einmal in das Luftbad bringt und einige Zeit auf der Temperatur von 100 bis 105° C. erhält, so zeigt sich bei der nächsten Wägung *regelmäfsig* eine *Wiederzunahme des Gewichtes*, ein sicheres Zeichen, dafs die getrocknete Substanz bei dieser Temperatur *Sauerstoff* aufnimmt. Und dafs man nun gerade den Punkt treffen sollte, bei welchem die *Entwässerung vollendet*, aber *die Oxydation noch nicht begonnen* wäre, das müfste ein enormer Zufall sein, dafür giebt es kein Kriterium. Ja es ist sogar leicht möglich, dafs ein solcher Punkt *gar nicht erfafst werden kann, gar nie eintritt*, insofern *die Oxydation vielleicht für einen Theil immer schon erfolgt ist, ehe der andere vollkommen entwässert ist.* Im Ganzen jedoch wird bei vorsichtiger Ausführung der Versuche der dadurch bedingte Fehler natürlich kein sehr grofser sein können; und das zeigen auch in der That die folgenden Resultate, die mir,

wenn ich die enorme Mühe, welche mich ihre Erzielung gekostet hat, bedenke, das irgend Mögliche erreicht zu haben scheinen:

0,573 Grm. verloren 0,0581 = 10,13 pC.
0,721 Grm. verloren 0,0723 = 10,02 pC.
0,7407 Grm. verloren 0,0850 = 10,1 pC.
0,837 Grm. verloren 0,0836 = 9,99 pC.
0,426 Grm. verloren 0,0432 = 10,1 pC.
0,334 Grm. verloren 0,0346 = 10,4 pC.
0,213 Grm. verloren 0,0230 = 10,8 pC. *).

Die mit den nicht entwässerten Krystallen (nach Trocknen über Schwefelsäure im leeren Raum) ausgeführten Analysen ergaben:

K als Mittel aus 36 Bestimmungen 25,3 pC. (Max. 25,8; Min. 25,0 pC.)
S als Mittel aus 18 Bestimmungen 21,2 pC. (Max. 21,6; Min. 20,7 pC.)
N als Mittel aus 14 Bestimmungen 4,6 pC. (Max. 5,0; Min. 4,45 pC.)

Die hier angeführten Stickstoffbestimmungen sind volumetrisch gemacht worden. Drei Analysen, in denen die Stickstoffbestimmung durch Glühen mit Natronkalk ausgeführt wurde, ergaben 1,5, 1,56 und 1,47 pC. N als Ammoniak. Es wurde also bei dieser Reaction gerade $^1/_3$ *des Stickstoffgehaltes in die Form von Ammoniak übergeführt.* Diese Thatsachen zusammengenommen führen für das Salz C zu der Formel: $K_2NHS_2O_7 + 2H_2O$, welche erfordert:

*) Diese sieben Bestimmungen sind aus einigen 60 Analysen die einzigen, welche mir ohne Eintreten der Verpuffung und ohne Sauerwerden der Substanz geglückt sind. Die Differenz zu der unten berechneten Zahl schwankt zwischen 1 und 1,8 pC.; aber das absolute Gewicht des Sauerstoffs, dessen Aufnahme diese Differenzen bedingt, ist ein sehr geringes. Die Analysen zeigen, dafs je gröfser die Menge der angewandten Substanz ist, auch um so gröfser der Fehler geworden ist, und auch das stimmt vollkommen zu der oben entwickelten Ansicht. In der letzten Analyse, wo der Fehler bei sehr geringer Menge Substanz 1 pC. beträgt, ist derselbe bewirkt in Folge der Aufnahme von 2 Milligrm. Sauerstoff. — Nur um diefs zu zeigen, sind hier die Zahlen ausführlich angegeben.

		berechnet	gefunden
K_2	78	25,47	25,3
N	14	4,6	4,6
H	1	—	—
S_2	64	20,98	21,2
O_7	112	—	—
$2H_2O$	36	11,8	10,8
	305.		

Zur Controle wurden mit der getrockneten Substanz, wie sie bei den Wasserbestimmungen erhalten war, noch drei Kalium- und eine Schwefelbestimmung ausgeführt; die Resultate sind, verglichen mit den berechneten Zahlen, die folgenden:

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
K_2	78	28,99	28,85	28,7	28,65	—
N	14	—	—	—	—	—
H	1	—	—	—	—	—
S_2	64	23,78	—	—	—	23,31
O_7	112	—	—	—	—	—
	269.					

Wenn schon diese Zahlen an und für sich kaum einen Zweifel an der Richtigkeit der hier gegebenen Formel gestatten, so wird sich dieselbe wohl noch unzweifelhafter hervorheben aus der weiter unten zu gebenden Erklärung für die Zersetzung, die unser Salz unter verschiedenen Umständen, wie oben beschrieben, erleidet, und aus der Untersuchung des neuen Schwefelstickstoffkörpers, der sich bei dieser Zersetzung bildet. Aber aufserdem möchte ich noch besonders hervorheben, *dafs auch die merkwürdige Eigenschaft, nur $^1/_3$ des Stickstoffgehaltes beim Glühen mit Natronkalk in Form von Ammoniak auszugeben, ebenfalls mit der obigen Formel aufs Schönste übereinstimmt;* denn wenn man der Einfachheit wegen von Krystallwasser absieht

und die Zersetzung, statt mit Natronkalk, mit Natron schreibt, so ergiebt sich die Gleichung :

$$K_2NHS_2O_7 + Na_2O = K_2SO_4 + Na_2SO_4 + NH, \text{ oder}$$
$$3(K_2NHS_2O_7) + 3Na_2O = 3(K_2SO_4 + Na_2SO_4) + NH_3 + N_2;$$

Für die theoretische Auffassung unseres Salzes endlich scheint mir diese Formel auch ganz leicht zu einem einfachen Schlufs zu führen, namentlich wenn man die Annahme der einwerthigen Gruppe (SO_3K), wie ich sie früher für die Sulfammonsäuren abgeleitet habe, für die Schwefelstickstoffkörper festhält. Wir haben hier diese Gruppe zweimal, verbunden mit dem zweiwerthigen Rest (NOH). — Ohne jetzt zunächst auf weitere Erörterungen über die Natur dieses Restes (ob in ihm drei- oder fünfwerthiger Stickstoff anzunehmen, derselbe also $\left(\overset{III}{N}\!-\!O\!-\!H\right)$ oder $\left(\overset{V}{N}\!=\!O\!-\!H\right)$ zu schreiben ist) einzugehen, benutze ich für das Salz C die Formel : $\overset{(NOH)}{\underset{2(SO_3K)}{\|}}$ und nenne dasselbe *disulfhydroxyazosaures Kali.*

Wenn man die im Obigen gegebene Beschreibung mit den von Fremy a. a. O. S. 329 gemachten Angaben über das von ihm sogenannte *„neutrale sulfazotinsaure Kali“* vergleicht, so wird man leicht zu der Vermuthung kommen können, dafs die beiden von uns untersuchten Salze identisch seien. Ich bin in der That von deren Identität überzeugt, trotzdem dafs viele von Fremy gemachte Beobachtungen mit den meinigen nicht übereinstimmen, ihnen sogar widersprechen, und trotz der gewifs nicht geringen Differenzen in unseren analytischen Resultaten (Fremy fand im Durchschnitt 28,5 pC. Kali, also nur 23,6 pC. K gegen 25,3 pC. und 24,2 pC. S gegen 21,2 pC. — der Stickstoffgehalt dagegen stimmt sehr gut: 4,55 pC. gegen 4,6 pC.). Da es indessen nach den oben mitgetheilten Untersuchungen wohl

kaum mehr zweifelhaft sein kann, dafs die abweichenden Beobachtungen Fremy's daher rühren, dafs er sie an nicht genügend gereinigtem Material machte, so gehe ich hier nicht weiter auf dieselben (Beobachtungen, wie die, dafs das Salz sich erst bei 200° C. zersetze — dafs beim Verdampfen seiner Lösungen nach Zusatz von Metalloxydsalzen beide Salze getrennt auskrystallisiren, während er doch selbst erst 9 Zeilen vorher sagt, beim Sieden seiner Lösung zerfalle das Salz sogleich — dafs verdünnte Säuren das Salz in der Kälte nicht zersetzten und in der Wärme Stickoxyd entwickelten u. s. w.) ein. Nur *eine* von Fremy gemachte irrige Angabe mufs ich noch einmal hier hervorheben, weil mich dieselbe veranlafst hat, den von Fremy der Verbindung beigelegten Namen zu ignoriren und ihr statt dessen eine neue Benennung beizulegen. Das ist nämlich *die* Angabe, dafs unser Salz durch Behandeln mit Kali in eine andere Verbindung, die Fremy *basisch-sulfazotinsaures Kali* genannt hat, übergehe. *Ich habe schon oben Seite 79 analytisch bewiesen, dafs dieses nicht der Fall ist,* und werde weiter unten bei Beschreibung des letzteren Salzes zeigen, *dafs diese beiden Salze* nicht *in der von* Fremy *vermutheten Beziehung stehen, dafs sie nämlich ganz entschieden* nicht *die* nämliche Säure *enthalten.* Und gerade um diesen Irrthum nicht ferner noch durch die denselben ausdrückende Fremy'sche Bezeichnung zu sanctioniren, wird man es gerechtfertigt finden, wenn ich die noch dazu ganz empirische Benennung Fremy's durch einen, wenn auch ziemlich complicirten, so doch rationellen Namen ersetzt habe.

Zur weiteren Charakteristik des disulfhydroxyazosauren Kali's füge ich noch hinzu, dafs dasselbe, auch im entwässerten Zustand, beim Erhitzen über 100° C. an Gewicht verliert; es entwickeln sich sauer reagirende Dämpfe, aber keine schweflige Säure, die Masse schmilzt, bei fortgesetztem

Erhitzen entweichen geringe Mengen von schwefelsaurem Ammoniak und schliefslich treten Schwefelsäuredämpfe auf, indem neutrales schwefelsaures Kali resultirt. Beim Uebergiefsen mit concentrirter Salpetersäure erfolgt sehr energische Reaction (im Gegensatz zu den sulfammonsauren Salzen), Ströme von rothen Dämpfen entweichen und aller Schwefel wird leicht in Schwefelsäure übergeführt, so dafs man diese Reaction vortrefflich zur quantitativen Schwefelbestimmung anwenden kann.

Sulfhydroxylaminsaures Kali, $\begin{matrix}NOH_2\\|\\SO_3K\end{matrix}$

(Sulfazidinsaures Kali Fremy's).

Dieses Salz entsteht, wie schon Fremy gefunden hat, aus dem disulfhydroxyazosauren Kali bei allen den Zersetzungen, die früher erwähnt wurden, beim freiwilligen Zerfallen der reinen Krystalle, beim Kochen ihrer Lösung und beim Zersetzen durch verdünnte Säuren. — Seine Bildung ist vollkommen analog dem Uebergang von tetrasulfammonsaurem Kali in trisulfammonsaures, und dem von diesem in disulfammonsaures, indem ein Molecul Wasser dabei zerlegt wird:

$$\begin{matrix}NOH\\\|\\2(SO_3K)\end{matrix} + H_2O = K_2SO_4 + \begin{matrix}NOH_2\\|\\SO_3H\end{matrix};$$

oder

$$\begin{matrix}NOH\\\|\\2(SO_3K)\end{matrix} + H_2O = KHSO_4 + \begin{matrix}NOH_2\\|\\SO_3K\end{matrix}?$$

Man sieht, nach dieser Gleichung soll bei dem Vorgang gerade *die Hälfte* des Schwefelgehaltes als schwefelsaures Salz ausgeschieden werden, und in der That stimmen die quantitativen Untersuchungen, die ich ausgeführt habe, damit genau überein. Es gelingt nämlich in diesem Falle leicht,

die gebildete Schwefelsäure quantitativ zu bestimmen, weil man in der Kälte wenigstens mit schwach saurer Lösung operiren kann, ohne dafs die neugebildete Sulfhydroxylaminsäure schnell weiter zersetzt wird. Eine gewogene Menge der frisch bereiteten Krystalle von disulfhydroxyazosaurem Kali kocht man einige Minuten, um ihrer vollständigen Zersetzung sicher zu sein. Dann läfst man vollkommen erkalten und fällt nun mit Chlorbaryum die Schwefelsäure aus. Dabei hat man noch den Vortheil, dafs die entstandene Sulfhydroxylaminsäure nicht verloren geht; denn diese kann man aus dem sauren Filtrat leicht ebenfalls als Barytsalz erhalten.

Drei in dieser Weise ausgeführte Analysen ergaben Mengen von schwefelsaurem Baryt, welche 11,2; 10,9 und 11,0 pC. S von dem angewendeten disulfhydroxyazosauren Kali entsprachen, während sich nach der Theorie 10,49 pC. S als in Schwefelsäure übergeführt berechnen. Das geringe Plus von Schwefel (0,71; 0,41; 0,51 pC.), das meine Analysen ergeben, erklärt sich leicht daher, dafs sich kleine Mengen der gebildeten Sulfhydroxylaminsäure unter Bildung von Schwefelsäure weiter zersetzen. Andererseits aber sprechen die oben angegebenen Zahlen entschieden *gegen* die von Fremy angenommene Formel seines neutralen sulfazotinsauren Kali's und nicht minder gegen die von ihm a. a. O. S. 335 für die Zersetzung dieses Salzes angeführte Gleichung; denn nach dieser müfsten nicht weniger als 14,22 pC. Schwefel in Form von Schwefelsäure austreten.

Das sulfhydroxylaminsaure Kali habe ich bis jetzt nur auf die von Fremy beschriebene Weise (a. a. O. S. 334) isoliren können. Nur fälle ich, nachdem die Schwefelsäure aus den sauren Lösungen durch Chlorbaryum entfernt ist, direct mit Barythydratlösung, ohne vorher mit Ammoniaklösung zu neutralisiren; da jedoch hierbei die Ausscheidung der Barytverbindung erst dann einzutreten beginnt, wenn

alkalische Reaction erfolgt ist, so wird man bei reiflicherweise nur schwierig ein zu genauen Bestimmungen genügend reines Barytsalz erhalten können. — Und ohne dafs ich mich bis jetzt mit der Untersuchung desselben eingehender beschäftigt habe, kann ich aus meinen im Ganzen übrigens nicht besonders genau übereinstimmenden Analysen nur so viel mit Sicherheit schliefsen, dafs es *mehr* Baryum enthält, als dem Kalisalz entspricht.

Für das Kalisalz selbst erhielt ich die folgenden analytischen Resultate, die mit Fremy's Analyse vortrefflich übereinstimmen:

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	Fremy
K	39	25,82	25,6	25,7	25,8	25,99
N	14	9,27	9,5	9,3	—	9,5
H_2	2	1,32	—	—	—	1,5
S	32	21,19	21,1	21,4	21,5	21,75
O_4	64	42,40	—	—	—	—

Die von Fremy seinem sulfazidinsauren Kali beigelegte Formel differirt von der meinigen nur um ein Wasserstoffatom, eine Differenz, über die durch Analysen natürlich nicht entschieden werden kann. Wenn man jedoch nach meiner Auffassungsweise von der Annahme der Gruppe $(SO_3K)^I$ ausgeht, so kann damit nur der Rest $(NOH_2)^I$ angenommen werden, ein einwerthiger Rest (NOH_3), wie ihn Fremy's Formel involvirt, liefse sich nur mit Zugrundelegung von vier- oder sechswerthigem Stickstoff ableiten.

Von allen anderen Schwefelstickstoffsalzen, die ich bis jetzt kennen gelernt habe, ist das sulfhydroxylaminsaure Kali in ganz charakteristischer Weise und zwar nach mehreren Richtungen verschieden. Zunächst einmal dadurch, *dafs sich aus ihm die Säure selbst isoliren läfst, ohne sich, wie das für sämmtliche übrigen Schwefelstickstoffsäuren gilt, in dem*

selben Augenblick zu zersetzen; freilich scheint es nicht zu gelingen, die Sulfhydroxylaminsäure in fester Form zu erhalten, aber wie schon die eben ausgeführte Darstellungsmethode ihres Kalisalzes zeigt, *kann sie in wässeriger Lösung sogar kurze Zeit gekocht werden, ohne leicht und schnell zu zerfallen.* Beim anhaltenden Kochen erst, namentlich wenn andere Säuren zugegen sind, erfolgt die Zersetzung. Eine Gleichung für dieselbe wage ich noch nicht zu geben, denn wenn ich auch qualitativ Ammoniak, Schwefelsäure und ein den Verbrennungsprocefs unterhaltendes Gasgemenge (Sauerstoff oder Stickoxydul) als Zersetzungsproducte nachweisen konnte, so habe ich doch gegen die, Fremy's Angaben entsprechende Zersetzungsgleichung :

$$(NOH_2) - (SO_3H) + H_2O = NH_3 + H_2SO_4 + O$$

noch zu viele Bedenken, *um sie ohne genaue quantitative Bestätigung* für richtig, ja nur für wahrscheinlich gelten lassen zu können.

Während ferner alle übrigen Schwefelstickstoffsalze *durch die Gegenwart von freiem Alkali weit beständiger werden,* als sie in neutralen Lösungen sind, derart, dafs sich die unbeständigsten derselben, die in reiner Lösung schon unterhalb der Siedehitze zerfallen, in alkalischer Lösung längere Zeit, ohne verändert zu werden, kochen lassen — gilt für das *sulfhydroxylaminsaure Kali* gerade das *Entgegengesetzte.* Das *reine neutrale* Salz kann aus seiner Lösung durch Eindampfen krystallisirt erhalten und *aus heifsem Wasser wiederholt umkrystallisirt werden.* — Sobald man aber seiner Lösung *freies Kali zusetzt und kocht,* erfolgt *sofort vollkommene Zersetzung* unter Bildung von *schwefelsaurem* Kali, *von Ammoniak* und unter *lebhafter Gasentwickelung*; dafs der *Schwefel* des sulfhydroxylaminsauren Kali's hierbei *vollständig in Schwefelsäure übergeführt* wird, habe ich *quantitativ bestimmt* (gefunden als Schwefelsäure 21,2 und 21,13 pC.

Schwefel des angewandten Kalisalzes). Das *Gleiche gilt jedoch nicht für die Ueberführung des Stickstoffs in Ammoniak;* denn erstreckte sich diese auf den *ganzen Stickstoffgehalt* des Salzes, so müfsten 11,25 pC. Ammoniak gefunden werden, während bei zwei quantitativen Analysen nur 4,8 pC. 5,4 pC. gefunden wurden. Diese Zahlen entsprechen 3,95 pC. und 4,44 pC. Stickstoff, also mehr als $^1/_3$ und weniger als $^1/_2$ des ganzen Stickstoffgehalts (9,27 pC.), so dafs dieselben, wenn anders sie richtig sind, auf *eine nicht ganz einfache und glatte*, aber *auch nicht constante* Reaction schliefsen lassen. Da aufserdem in dem sich entwickelnden Gase unbedingt *freier Stickstoff* enthalten ist, während gleichzeitig *ein die Verbrennung unterhaltendes Gas* auftritt (ein glimmendes Holzspänchen *erlischt nicht* in dem entweichenden Gasgemenge, wird *aber auch nicht zur lebhaften Verbrennung entflammt*); *so beweisen diese Thatsachen entschieden, dafs die im Obigen für die freie Sulfhydroxylaminsäure beanstandete Umsetzungsgleichung für die durch Kalihydrat erzeugte Zersetzung jedenfalls nicht gültig sein kann,* und dafs somit die von Fremy gemachte Angabe, *das Salz entwickele beim Erhitzen mit überschüssigem Alkali Ammoniak und reinen Sauerstoff, nicht richtig ist.* Andererseits aber stimmen meine Beobachtungen auffallend überein mit den Resultaten, zu denen Lossen *) in seinen schönen Untersuchungen über Hydroxylamin für die Zersetzung der Verbindungen dieser interessanten Base beim Behandeln mit Kalilauge gelangte. Er fand nämlich, dafs dabei *stets etwas mehr* als $^1/_3$ des Stickstoffgehalts in Form von Ammoniak entwickelt wird, während in dem entweichenden Gas aufser Stickstoff *immer nicht zu übersehende Mengen eines anderen, von Was-*

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. VI, 237.

ser leichter absorbirbaren Gases, vermuthlich Stickoxydul *), enthalten sind. Und wenn sich Lossen diese Thatsache dadurch erklärt, dafs er die beiden durch die folgenden Gleichungen ausgedrückten Umsetzungen neben einander vor sich gehend annimmt :

I. $3(NH_3O) = N_2 + NH_3 + 3H_2O$ und
$4(NH_3O) = N_2O + 2NH_3 + 3H_2O$;

so wird man leicht einsehen, wie in ganz analoger Weise das von mir für die Zersetzung der sulfhydroxylaminsauren Verbindungen beobachtete Verhalten in den folgenden Gleichungen seinen einfachen Ausdruck findet :

II. $3[(NOH_2) - (SO_3K)] + 3KHO = N_2 + NH_3 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$.
$4[(NOH_2) - (SO_3K)] + 4KHO = N_2O + 2NH_3 + 4K_2SO_4 + 3H_2O$.

Ich hege keinen Zweifel, dafs sich der hier ausgedrückte Zusammenhang der Sulfhydroxylaminsäure mit dem Hydroxylamin Lossen's noch evidenter wird beweisen lassen durch die Realisirung der folgenden Reaction :

III. $(NOH_2) - (SO_3K) + KHO = K_2SO_4 + NH_3O$.

Und zwar wird sich das erreichen lassen, wenn man genau auf 1 Mol. des neutralen Salzes 1 Mol. Kalihydrat in Anwendung bringt, so dafs danach die in den Gleichungen II. ausgedrückte Zersetzung in zwei auf einander folgenden Phasen verläuft, deren erstere dem Schema III. entspricht, während die zweite nach den Gleichungen I. sich auf das neugebildete Hydroxylamin erstreckt. — Wenn ich nun auch auf diese Weise das Hydroxylamin selbst oder seine einfachen Salze noch nicht isolirt habe, *so zeigen doch die mit etwas Kalihydrat in der Kälte versetzten Lösungen des sulfhydroxylaminsauren Kali's die von Lossen (a. a. O. S. 235)*

*) Diese Stickoxydulbildung ist von Fremy bestätigt worden. Denn die Verbindung, welche Derselbe in seinen neueren Untersuchungen bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf salpetrigsaures Natron erhalten hat, ist unbedingt Nichts anderes als Hydroxylamin (Compt. rend. LXX, 61; vgl. Zeitschr. Chem. 1870, 139).

angegebenen Reactionen des Hydroxylamins gegen leicht reducirbare Metallsalze in so vollkommen übereinstimmender Weise, dafs eigentlich schon damit der directe Beleg für die obigen Betrachtungen geliefert ist. Es gilt das namentlich für die Reactionen mit Kupferoxyd- und Silberoxydlösungen, und da ich dieselben bis jetzt nur qualitativ ausgeführt habe, so kann ich den ausführlichen Beschreibungen Lossen's Nichts weiter hinzufügen. Uebrigens sind die nämlichen Beobachtungen auch schon von Fremy, wenigstens kurz, erwähnt worden, und nur für die gleichfalls von Fremy angegebene Reaction, nach welcher die freie Sulfhydroxylaminsäure sowohl wie ihre Salze beim Zusammenkommen mit Mangansuperoxyd sofort unter lebhafter Gasentwickelung zerfallen, könnte noch die vergleichende Untersuchung der Hydroxylaminsalze wünschenswerth erscheinen. Auch über die hierbei stattfindenden Vorgänge kann ich gegenwärtig noch keine genaueren Mittheilungen machen, nur so viel vermag ich jedoch mit *voller Bestimmtheit* anzugeben, dafs das sich aus der Reaction entwickelnde Gas *durchaus nicht*, wie Fremy meint, *reiner Sauerstoff* ist, dafs also auch hier die Zersetzung der Hydroxylamingruppe in *anderer* Weise, als durch Bildung von Sauerstoff und Ammoniak erfolgt.

Wie ich durch den Namen *Sulfhydroxylaminsäure* ausgedrückt habe, halte ich die hier beschriebene Säure für die *wahre hydroxylirte Aminsäure der Schwefelsäure*, entsprechend der Structurformel $\begin{matrix} N^{OH} \\ | H \\ SO_2H \end{matrix}$; natürlich kann dieselbe *nicht* in *die* Classe von Schwefelstickstoffverbindungen gerechnet werden, welche ich als *Sulfoxyazosäuren* bezeichnet habe, denn in *diesen* wird man, wie ich am Schlufs dieser Abhandlung noch besonders hervorheben werde, eben so wie in den *Sulfammonsäuren*, *fünfwerthigen Stickstoff* anzunehmen gezwun-

gen sein. In der *Sulfhydroxylaminsäure* dagegen ist entschieden *dreiwerthiger Stickstoff* enthalten, und diese Betrachtung führt denn zur Kenntnifsnahme einer *dritten Gruppe von Schwefelstickstoffsäuren*, in welche zunächst diese *Sulfhydroxylaminsäure* und die bis jetzt noch hypothetische *Aminschwefelsäure* zu rechnen sind, und welche ich *die Gruppe der Sulfaminsäuren* nenne. Wenn ich dennoch in dieser Abhandlung die Sulfhydroxyl*aminsäure*, resp. deren Kalisalz hier bei den Sulfoxyazosäuren beschrieben habe, so geschah das lediglich deshalb, weil sie sich hinsichtlich ihrer Entstehungsweise am Einfachsten an das disulfhydroxyazosaure Kali anschliefst. Sobald ich meine Untersuchungen über die Schwefelstickstoffkörper wieder aufnehmen kann, werde ich diesen *Sulfaminsäuren* meine besondere Aufmerksamkeit zuwenden, uud ich hoffe dann neben der Vervollständigung der obigen Angaben auch über die Darstellung der Aminschwefelsäure berichten zu können.

(Der Schluſs der Abhandlung folgt im nächsten Heft.)

Ueber Maulbeerblätter aus Turkestan;

von Dr. *E. Reichenbach.*

Zur Vervollständigung meiner „Untersuchungen über die Zusammensetzung der Maulbeerblätter in besonderer Beziehung auf die Seidenraupenkrankheit *)“ übergab mir Herr Geheimerath v. Liebig Maulbeerblätter aus Turkestan,

*) Diese Annalen CXLIII, 83; wie auch „Ueber Seidenraupenzucht und Cultur des Maulbeerbaumes in China“, München 1867, Verlag bei Cotta.

die von Herrn Adamoli, einem Italiener, mit verbürgter Gewissenhaftigkeit an Ort und Stelle gesammelt wurden. Herr Adamoli legte den Blättern eine in französischer Sprache verfafste Beschreibung der verschiedenen in Turkestan vorkommenden Maulbeerbaumsorten bei, die ich wiederzugeben mir erlaube.

„Es kommen in Turkestan mehrere Arten von Maulbeerbäumen vor, die sich ziemlich schwer in Klassen eintheilen lassen, theils wegen der zahlreichen Zwischenstufen, die zwischen einer Abart und der andern auftreten, theils wegen des Gewirres der Namen, welche die Eingeborenen den verschiedenen Sorten beilegen. Nichts desto weniger möchte ich hier die möglichst genaue Eintheilung anführen, die ich zu treffen im Stande war.

„Der wilde Maulbeerbaum, der durch Samen fortgepflanzt wird und sehr verbreitet ist, heifst *Kassak*. Seine Früchte, die entweder weifs — *Kounak* — oder roth — *Karatoute* — sind, haben grofse Kerne und wenig Fleisch. Man säet diese Kerne und erhält daraus Setzlinge, die man dann weiter aufzieht, entweder um Blätter davon zu ernten, oder um sie zu pfropfen. Die männlichen Setzlinge des Kassak, welche keine Früchte tragen und *Irkak* genannt werden, dienen hauptsächlich zur Ernährung der Seidenwürmer. Der Irkak, welcher in grofser Menge auf Feldern gepflanzt wird und diese auch in regelmäfsigen Reihen begrenzt, erreicht keinen grofsen Umfang. Man schneidet gewöhnlich seinen Stamm in Manneshöhe ab und läfst vom Gipfel bis zu den Wurzeln Seitenzweige hervorschiefsen, die man jährlich einmal abnimmt. Solche Zweige wachsen in Masse aus grofsen Knoten, die sich unregelmäfsig über die Oberfläche des Stammes verbreiten.

„Gewöhnlich pfropft man den jungen Kassak in Manneshöhe und läfst die Krone aus dem Pfropfreis emporwachsen;

seltener läfst man beim Kassak die Zweige an der Krone wachsen, um sie dann einzeln zu pfropfen.

„Es giebt folgende verschiedene Arten von Pfropfreisern: der *Marvaritak* mit den feinsten Blättern und weifsen, kleinen, genieſsbaren Früchten wird gewöhnlich in Gärten gepflanzt und dient eben so gut den Würmern, mit seinen Blättern, wie den Menschen mit seinen Früchten. Ich glaube in ihm die gröfste Aehnlichkeit mit dem auf unseren Feldern sehr verbreiteten Maulbeerbaum mit weifsen Früchten zu finden. Ueber den Ursprung des Marvaritak weifs ich Nichts und führe nur noch an, dafs er in Koshan den Namen *Bidimah* trägt.

„Der *Khoras* oder *Khorasmine*, der von der Umgegend Khiva's hierher gebracht wird, unterscheidet sich so wenig vom Marvaritak, dafs er mit ihm sehr oft verwechselt wird. Seine Früchte sind klein und weifs, seine Blätter sehr gesucht für die Seidenwürmer.

„Der *Balkhi* stammt aus Balk und unterscheidet sich sehr deutlich von den übrigen Arten. Als Pfropfreis ist er ausschliefslich seiner Frucht wegen gesucht, die dick und fleischig ist, weifse, beinahe unmerkbare Kerne und einen feinen Geschmack hat. Sein Blatt ist ein wenig lederartig. Der Balkhi entwickelt sich sehr stark und nimmt riesenhafte Proportionen an. Man sieht ihn längs der Wege, an den Strafsen und auf den Plätzen der Städte und Dörfer; er bildet gröfstentheils die Lustwäldchen, in deren Schatten die Mescheds stehen, kurz er ist einer der verbreitetsten Zierbäume. Seine sehr reichlichen Früchte werden frisch oder getrocknet gegessen und unter dem Namen *Toute-maiz* verkauft. Man verwandelt sie auch in Mehl, das man in Wasser zu einem erfrischenden Getränk auflöst oder mit Weizenmehl gemischt zur Anfertigung eines Kuchens verwendet, der *Toute-calvà* genannt wird. Der Balkhi gedeiht auch vor-

trefflich im Gebirge, wo er stets der Blätterernte wegen gepflegt wird.

„Der *Schah-toute*, der aus Persien stammt, verästet sich kugelförmig, trägt sehr dichte Blätter und dicke, tiefrothe Früchte, aus welchen ebenfalls erfrischende Getränke bereitet werden. Der Schah-toute ist eine Maulbeerbaumsorte, die wir auch in Europa besitzen und deren wissenschaftlicher Name, wenn ich nicht irre, *Morus nigra*, *Varietas constantinopolitana* lautet.

„Der Markt aller Arten von Maulbeerstämmen findet gewöhnlich Ende Winter, d. h. Ende Januar bis Anfang März statt. Man findet dann Bäume von ansehnlicher Gröfse zu den verhältnifsmäfsig niederen Preisen von 30 bis 40 Kopeken.

„Hier wie in Europa liebt der Maulbeerbaum weder einen zu feuchten noch zu trockenen Boden. Man findet ihn nicht in Reisfeldern. Er gedeiht am Besten an Plätzen, die in Ermangelung von Thau und atmosphärischer Feuchtigkeit durch die wohlthätigen Bewässerungen aus Kanälen befeuchtet werden."

So weit der Bericht des Herrn Adamoli. — Nur von fünf der eben beschriebenen Maulbeerarten bekam ich sorgfältigst getrocknete und wohlerhaltene Blätter, aber leider in einer so geringen Menge, dafs ich von Bestimmungen ihrer Aschenmengen und von Aschenanalysen ganz absehen mufste und nur Stickstoffbestimmungen vornehmen konnte. Diese ergaben, dafs die fünf Sorten im Durchschnitt 3,73 pC. Stickstoff enthielten, also noch mehr, als die an oben erwähnter Stelle beschriebenen japanesischen und chinesischen Blätter, deren Stickstoffgehalt nur 3,29 pC. und 3,13 pC. betrug.

Das Resultat der einzelnen Bestimmungen ist folgendes:

Die Blätter des	Kassak	enthalten	4,00	pC.	Stickstoff
„ „ „	Marvaritak	„	3,44	„	„
„ „ „	Khorasmine	„	4,05	„	„
„ „ „	Balkhi	„	3,38	„	„
„ „ „	Schah-toute	„	3,81	„	„

Berechnet man wieder, wieviel Stickstoff oder Proteïnkörper die Raupen in 1000 Pfund dieser Blätter zu fressen bekommen, so erhält man folgende Zahlen:

In 1000 Pfund trockener Blätter des Kassak 40 Pfund Stickstoff oder 250 Pfund Proteïnkörper.

In 1000 Pfund trockener Blätter des Marvaritak 34½ Pfund Stickstoff oder 215 Pfund Proteïnkörper.

In 1000 Pfund trockener Blätter des Khorasmine 40½ Pfund Stickstoff oder 253 Pfund Proteïnkörper.

In 1000 Pfund trockener Blätter des Balkhi 33½ Pfund Stickstoff oder 211 Pfund Proteïnkörper.

In 1000 Pfund trockener Blätter des Schah-toute 38 Pfund Stickstoff oder 238 Pfund Proteïnkörper.

Also wie die chinesischen und japanesischen, so bieten auch diese Blätter den Raupen eine nicht nur zu ihrer Ernährung, sondern auch zur Seidenproduction vollkommen hinreichende Menge Stickstoff dar, was durch die Thatsache bewiesen ist, dafs in Turkestan noch niemals eine Krankheit unter den Würmern verheerend aufgetreten ist und neben der chinesischen und japanesischen die turkestanische Seide eine der schönsten ist.

München, Januar 1871.

Ueber Seidenraupenkrankheit, nachträgliche Bemerkungen zur vorstehenden Abhandlung;

von *Justus v. Liebig.*

Ich empfing die Maulbeerblätter, welche zu den vorstehenden Analysen dienten, durch die Güte des Herrn Geh.-Rathes v. Karell in St. Petersburg von Herrn v. Struve (Sohn des berühmten Astronomen), dessen Bekanntschaft zu

machen ich im Spätsommer 1868 in Kissingen das Vergnügen hatte, wohin er die Nachricht der russischen Siege in Turkestan dem hohen Kaiserpaare überbracht hatte. In einer Unterhaltung über die Producte dieser wenig gekannten Länder erwähnte Herr von Struve der Seidencultur, welche dort verbreitet sei, und er ging auf meinen Wunsch, mir einige Sorten Maulbeerblätter zum Behufe einer chemischen Untersuchung zu verschaffen, auf das Zuvorkommendste ein.

Leider war die Menge der Blätter, welche vortrefflich eingelegt, offenbar mehr einem Herbarium als einem chemischen Laboratorium von Herrn Adamoli zugedacht waren, sehr gering, so dafs die relativen Verhältnisse der Aschenbestandtheile nicht ermittelt werden konnten; aber die Hauptsache, die Bestimmung des Stickstoffgehalts, wurde erreicht. Es zeigte sich, dafs die Maulbeerblätter in Turkestan noch reicher an stickstoffhaltigen Bestandtheilen sind, als die chinesischen und japanesischen Blätter (siehe Dr. Reichenbach in diesen Annalen CXLIII, 91).

Drückt man den Stickstoff dieser Blätter in Proteïnsubstanzen aus (was sicherlich nicht richtig, aber zur Vergleichung wohl zulässig ist), so würden diese den vierten Theil vom ganzen Gewicht der trockenen Blätter ausmachen *).

Ueber die Bedeutung dieses Stickstoffgehalts des Futters der Seidenraupen für die Seidenproduction und die Gesundheit des Thieres habe ich mich in der Zeitschrift des landwirthschaftlichen Vereins in Bayern und in der Vorrede zu Dr. Reichenbach's Werk: „über Seidenraupenzucht und

*) Herr von Struve schrieb an Herrn von Karell: „Im vergangenen Jahre kam ich nach Taschkend Ende Juli, als es schon zu spät war, die Blätter zu besorgen, da die Würmerperiode schon verflossen war.“ Man kann hiernach wohl sicher sein, dafs die im Jahr 1870 gesammelten Blätter in der Fütterungszeit der Würmer gesammelt worden sind.

Cultur des Maulbeerbaums in China“ (München 1867, J. G. Cotta) eingehend ausgesprochen; meine Ansichten darüber sind indessen vielseitig mifsverstanden worden. Man hat sie so ausgelegt, als ob ich den Grund der Seidenraupenkrankheit in einer Krankheit des Maulbeerbaums gesucht hätte; aber es ist mir gar nicht in den Sinn gekommen, die Maulbeerbäume in den Gegenden, wo die Krankheit herrscht, für krank zu halten, so wenig ich einen Apfelbaum auf einem mageren Boden für krank halte, weil er keine Früchte trägt. Meine Meinung ist, dafs der Maulbeerbaum, um den Stoff in genügender Menge zu erzeugen, aus welchem die Raupe, einer kleinen Maschine gleich, die Seide spinnt, genau so behandelt werden müsse, wie der Apfelbaum, wenn er reichlich Früchte tragen soll.

Die Erfahrungen in der Landwirthschaft lehren, dafs ein ursprünglich fruchtbarer Boden seine Fruchtbarkeit nach einer Reihe von Jahren verliert, wenn man die darauf gebauten Feldfrüchte hinwegnimmt, ohne die Bedingungen ihres Wachsthums durch Dünger wieder zu ersetzen. Das Streurechen in Wäldern, das ist das Hinwegnehmen der im Herbste abfallenden Blätter, ist von den Forstwirthen als eine Ursache der Verminderung des Wachsthums der Holzpflanzen längst erkannt.

Es ist klar, dafs wenn man einem Maulbeerbaume jährlich einen Theil seiner Blätter nimmt, der Boden damit einen Theil der Bedingungen zur Wiedererzeugung der Blätter verliert; so lange der Baum im Wachsen ist, hat der Verlust, den der Boden erleidet, keinen merklichen Einfluſs auf den Baum oder die Beschaffenheit seiner Blätter, weil seine Wurzeln in Folge ihrer Verlängerung und Ausbreitung mit neuen Bodenschichten in Berührung kommen, die von den zur Ernährung des Baumes erforderlichen Bestandtheilen weniger oder noch nichts verloren haben.

Der Umfang des Bodens, aus welchem die Wurzeln ihre Nahrung empfangen, ist aber begrenzt, und es mufs, wenn diese Grenze erreicht ist, in der Zufuhr an Nahrung eine Verminderung eintreten; es dauert lange, ehe dieſs an der äufseren Beschaffenheit des Baums bemerklich ist, und wenn, wie die Gärtner glauben, durch regelmäfsiges Beschneiden des Baums der Wurzeltrieb verstärkt und die Menge der durch die Wurzeln zugeführten Nahrung für die stehengebliebenen Zweige vermehrt wird, so bleibt der im Ganzen bestehende Mangel an Nahrung oder ihre Abnahme im Boden auf noch länger hin dem Beobachter verborgen. Die verminderte Zufuhr von Nahrung hat zur Folge, dafs die Erzeugung derjenigen Bestandtheile, die zur Hervorbringung der Samen und Früchte dienen, abnimmt; diese Bestandtheile sind es aber, welche der Seidenwurm vorzugsweise zu seiner Entwickelung bedarf. Hieraus erklärt sich, wie nach und nach der Maulbeerbaum, ohne eigentlich krank zu sein, Blätter hervorbringt, die sich zur vollen Ernährung der Seidenraupe nicht mehr eignen, und dieſs kann nicht ohne Einfluſs auf die Gesundheit des Thiers und seiner Nachkommen sein.

Durch wechselnde Witterungsverhältnisse in den verschiedenen Jahreszeiten, Wärme und Feuchtigkeit wird der Gehalt der Blätter an Nährstoffen verändert; sind diese Verhältnisse im Sommer und Herbst ungünstig, so wird weniger Reservenahrung im Baume für seinen Bedarf im kommenden Frühling angehäuft und diese bei manchen Arten vorweg für die Entwickelung der Blüthen verbraucht; in der Vegetation günstigen Jahren können dagegen die Bäume ein für die Würmer vollkommen geeignetes Futter liefern. Dieser Wechsel in der Seidenzucht von ungünstigen mit günstigen Jahren erweckt in den günstigen natürlich die Hoffnung, dafs das Uebel vorübergehend wäre, und man versäumt das Rechte

zu thun, um der Wiederkehr der schädlichen Einflüsse dauernd zu begegnen.

In den Gegenden, wo die Seidenraupenkrankheit herrscht, habe ich als *eine* der Ursachen der Krankheit die mangelhafte Beschaffenheit des Futters bezeichnet.

In China, Japan und Turkestan ist die Seidenraupenkrankheit unbekannt oder so gut wie unbekannt, und aus den beiden ersteren Ländern, wo der Seidenbau um einige hundert Jahre älter ist als in Europa, weifs man, dafs dort der Baum oder Strauch, der das Futter für die Raupen liefert, genau so behandelt wird, wie in Weingegenden der Weinstock; er wird geschnitten und der Boden sorgfältig bearbeitet und gedüngt.

In Oberitalien und Frankreich wendet man dem Maulbeerbaume kaum mehr Pflege zu als einem Baume im Walde.

In dem Verfahren des ostasiatischen und europäischen Seidenzüchters bemerken wir demnach einen wesentlichen Unterschied. Der Erstere verwendet die gröfste Sorgfalt auf die Cultur des Baumes, in dessen Organismus das Material erzeugt wird, aus dem sich der Körper des Thiers aufbaut, und welches den Stoff für die Seide liefert; er weifs von der Seidenraupenkrankheit Nichts.

Der Andere trägt nicht die geringste Sorge für die Erhaltung der naturgesetzlichen Bedingungen seiner Seidenernte und meint, dafs von dem Samen oder der Raupe Alles abhänge, und er kämpft ohne Unterlafs mit einem verborgenen Feinde, der seine Industrie zu vernichten droht.

Man sollte denken, dafs der europäische Seidenzüchter ohne irgend eine vorgefafste Theorie das Beispiel des ostasiatischen Seidenzüchters befolgen müsse, um über den Grund des Uebels zur Klarheit zu kommen, dafs er zunächst die Pflege des Maulbeerbaums in seine eigene Hand nehmen und die Erzielung des besten Futters für seine Seidenraupen

zu seiner Hauptaufgabe machen müsse. Mit der Düngung alter Bäume wird man kaum etwas Ersprießliches erreichen; man muß mit jungen Pflanzungen beginnen.

Es spricht eine Menge von Gründen dafür, daß die Pilzkörperchen, die man in der Regel als die alleinige Ursache der Krankheit der Raupen ansieht, in mangelhaft ernährten Thieren den eigentlichen Boden für ihre Entwickelung und Verbreitung finden.

Es ist schon Recht, daß man die Eier mikroscopisch untersucht und diejenigen von der Zucht ausschließt, unter denen sich solche befinden, welche die Anzeichen der Krankheit bereits an sich tragen; allein der Grund des Uebels wird damit nicht entdeckt, auf dessen Kenntniß zuletzt Alles ankommt.

Wenn der Seidenbau in Deutschland eben so erheblich wie in Frankreich oder Italien wäre, so würden unsere agrikulturchemischen Versuchsstationen längst sich dieses Gegenstandes bemächtigt haben; wir würden zuverlässige Witterungsbeobachtungen und jedes Jahr ganze Reihen von Analysen der zur Fütterung dienenden Blätter in den verschiedenen Stadien ihrer Entwickelung und eine Menge von Versuchen über den Einfluß der Phosphate, der Kalisalze, des Kalks u. s. w. auf die Qualität derselben haben und um einen guten Schritt der Erkenntniß der Ursache der Seidenraupenkrankheit näher sein. Von allem dem ist in Frankreich und Italien nicht das Allergeringste geschehen; man ist über das Mikroscop nicht hinausgekommen.

Wenn man im Auge behält, daß der Seidenwurm das Material zur Bildung der Seide von den Maulbeerblättern empfangen muß, so versteht man leicht den Unterschied und Einfluß von stickstoffreichem und stickstoffarmem Futter auf die körperliche Beschaffenheit des Thiers.

Wenn eine gegebene Menge Blätter, in China, Japan und Turkestan, z. B. 1000 Grm., worin 200 bis 250 Grm.

stickstoffhaltige Bestandtheile, für die volle Entwickelung einer gewissen Anzahl, sagen wir 100 Würmer nothwendig sind, so wird eine gleiche Anzahl von Raupen in Alais oder Tortona in 1000 Grm. der dortigen Blätter ein ganzes Drittel stickstoffhaltiger Bestandtheile weniger empfangen, und es ist ganz unmöglich zu glauben, dafs unter diesen ungleichen Ernährungsverhältnissen die Entwickelung der angenommenen 100 Thiere einen gleichen Verlauf haben könnte; in der Gröfse und Stärke der Thiere und in der Menge ihres Gespinnstes mufs sich zu Gunsten der besser ernährten Thiere ein Unterschied zeigen.

Samen von gesunden und kräftigen Eltern werden gesunde Würmer liefern, welche auch mit dem stickstoffarmen Futter ernährt Seide erzeugen, obwohl sie nicht zu der gleichen Entwickelung wie besser ernährte Thiere kommen. Man darf sich nur denken, dafs wenn in ihrem Körper ein zum Einspinnen ungenügender Vorrath des Seide liefernden Materials angehäuft ist, dann andere ihrer Körperbestandtheile dazu verwendet werden müssen, um den vorhandenen Mangel zu ergänzen. Ein solcher Eingriff in den Organismus wird natürlich den schädlichsten Einfluſs auf die Fortpflanzung und ihre Producte äufsern müssen. Die Eier solcher Thiere können nicht dieselbe Beschaffenheit haben, wie die von ausreichend ernährten kräftigen Thieren. Die Erfahrung lehrt, dafs die von chinesischen und japanesischen Eiern unmittelbar gezüchteten Raupen, mit mangelhaftem Futter ernährt, Seide liefern, die zweite Generation aber aus den importirten Eiern verfällt beim nämlichen Futter, wie man sagt, der Krankheit, in der Regel vor dem Einspinnen und häufig noch früher. Wenn nun äufsere Ursachen die Krankheit erzeugten, so sollte man meinen, diese müfsten, da ja alle übrigen Verhältnisse identisch sind, auf die aus importirten Eiern gezüchteten Thiere in der gleichen Weise einwirken wie auf die aus europäischen

Eiern erwachsenen; in der Regel aber werden nur die letzteren krank.

Das Schlimme ist, dafs in den europäischen Ländern, in welchen der Seidenbau Gegenstand der Industrie ist, die Cultur des Maulbeerbaums, welcher die Nahrung, und die Zucht der Seidenraupe, welche die Seide liefert, nicht wie in China und Japan sich in ein und derselben Hand befinden.

Der europäische Seidenraupenzüchter kümmert sich nicht oder nur selten um die Qualität der Blätter, er sucht sie so wohlfeil wie möglich zu bekommen, und der Besitzer der Bäume hat nicht das geringste Interesse, die Qualität der Blätter durch Düngung seiner Bäume zu verbessern, da die Anwendung der Mittel, welche nothwendig wären, um die seidebildenden Stoffe in den Blättern zu vermehren, ihm beträchtliche Ausgaben machen würde, ohne Aussicht auf Ersatz. Zur Erhaltung seiner Industrie wird es der Seidenzüchter doch zuletzt machen müssen, wie der Rübenzuckerfabrikant, der früher seine Rüben von den Bauern kaufte, und der sie jetzt selbst baut, um seines Zuckerertrages sicher zu sein.

In neuerer Zeit scheint übrigens auch der Maulbeerbaum einer Krankheit zu verfallen, welche an manchen Orten der Seidenzucht ein Ende zu machen droht; ich empfing von dieser Krankheit zuerst Nachricht von Herrn Baron Cresseri (Castel Pietro bei Trient), der mir hierüber Folgendes schreibt: „Seit einigen Jahren hat sich in unserer Landschaft eine Krankheit der Maulbeerbäume entwickelt, die immer mehr um sich greift; sobald der Baum davon ergriffen wird, stirbt er nicht allein ab, sondern er steckt auch die benachbarten Bäume an, und zwar so, dafs in einem Felde die noch vorhandenen Bäume absterben, während überdiefs das Feld für dieselbe Species unfruchtbar wird. Die Krankheit befällt zuerst die Wurzeln, auf denen sich mit dem Mikroscope ein sehr feiner Pilz wahrnehmen läfst; sie

begann in den südlichen Theilen des Landes und pflanzt sich jetzt nach Norden fort. Das Befallenwerden der Bäume von der Krankheit scheint unabhängig zu sein von Feuchtigkeit oder Trockenheit des Standorts.

Wenn zwischen der Beschaffenheit der Maulbeerblätter, der Raupenkrankheit und der Krankheit der Maulbeerbäume eine Beziehung wirklich besteht, so scheint diese so ziemlich naturgesetzlich zu sein; erst stirbt der Wurm, der die Blätter frifst, und dann der Baum, der die Blätter geliefert hat.

Ueber den Siedepunkt und das specifische Volum des Allylalkohols;

von *B. Tollens*.

Bei Gelegenheit der in diesen Annalen Bd. CLVI, 129 erschienenen Abhandlung von A. Henninger und mir über den Allylalkohol hat H. Kopp in einer Anmerkung auf das Interesse hingewiesen, welches eine Vergleichung des specifischen Volums des Allylalkohols mit demjenigen des Acetons bietet, welche Beziehung durch die von uns ausgeführten Bestimmungen nicht genügend aufgeklärt war.

In Folge dessen habe ich von Neuem völlig reinen Allylalkohol mit Kalk entwässert. Hierbei habe ich einen um einige Grade höheren Siedepunkt als den früher beobachteten gefunden, so dafs ich nicht umhin kann, den damals untersuchten, nur einmal mit Baryt behandelten Alkohol noch für etwas feucht zu halten, oder, da die Analysen ein gutes Resultat geliefert haben, den Fehler auf das Thermometer zu schieben.

Der Allylalkohol zeigt den völlig constanten Siedepunk 96 bis 97°. Unter 745,5 MM Druck *) ging bei 95° der erste Tropfen über und der rasch erreichte Standpunkt 96° blieb bis zuletzt. Ein anderes Mal ging er unter 756 MM. Druck bei 97° (corr.) über.

0,2737 Grm. gaben 0,6219 CO^2 und 0,2576 H^2O.

	Berechnet	Gefunden
C^3	62,07	61,97
H^6	10,34	10,46
O	27,59	

Eine zweite nur zweimal mit Kalk behandelte Portion begann bei 94½° zu sieden, jedoch ging auch von dieser die Hälfte bei 96° über. Nach Zusatz von etwas Wasser destillirt der Allylalkohol bei 89 bis 91°, worauf das Thermometer auf 93 bis 96° steigt und endlich 100° erreicht.

Die Bestimmung des spec. Gew. habe ich in einem mit ausgezogenem Halse und Marke und mit Glasstöpsel versehenen Pyknometer ausgeführt. Die Ausdehnung des Glases habe ich zu 0,000026 angenommen, welche Zahl sich aus einer Vergleichung der zwischen 0 und 35° beobachteten Ausdehnung des Wassers mit der aus den Tabellen berechneten ergiebt.

An Wasser faßte der Apparat bei 0° 6,0789 Grm., bei 35° 6,050, an Allylalkohol die unter I. angegebenen Mengen, welche in II. von dem Einfluß der Glasausdehnung befreit sind. Aus II. ergeben sich die in III. aufgeführten entsprechenden spec. Gewichte.

*) Wasser destillirte unter denselben Bedingungen und aus demselben Apparate bei 99°.

	I.	II.	III.
0°	5,2942	5,2942	0,8709
13	5,2323	5,23053	0,86045
25	5,1748	5,17144	0,85074
47,5	5,058	5,05186	0,83107
62	4,9822	4,97418	0,81832
75,5	4,9108	4,90118	0,80631
87,5	4,8343	4,82333	0,79353
93,5	4,8033	4,79165	0,78832

Hieraus berechnet sich die folgende Formel zur Bestimmung der Ausdehnung bei t^0 :

$$Vt = V^0 + 0{,}000879\ t + 0{,}0000026\ t^2,$$

also fafst das Gläschen bei 97° 4,7694 Grm. und das spec. Gew. beim Siedepunkte ist, verglichen mit dem des Wassers bei 0° = 0,7846, woraus sich das spec. Volum zu $\frac{58}{0{,}7846} =$ 73,92 berechnet, was gut mit dem von Kopp gegebenen Werthe 73,8 übereinstimmt. Es fungirt also der im Allylalkohol als Hydroxyl vorhandene Sauerstoff mit dem Werthe 7,8, während der Sauerstoff im CO des isomeren Acetons mit der Zahl 12,2 in Rechnung tritt.

Der Siedepunkt 96 bis 97° steht im Einklang mit anderen Thatsachen. Schon lange war mir auffallend, dafs bei völliger Gleichheit der Siedetemperaturen anderer Allylverbindungen, wie Allylchlorür, -bromür, -jodür, -formiat, -acetat u. s. w. mit den an den entsprechenden Propylderivaten beobachteten, die Alkohole eine Ausnahme von dieser Regel bilden sollten.

Jetzt glaube ich als bewiesen ansehen zu können, dafs alle Allylverbindungen bei derselben Temperatur destilliren, wie die entsprechenden Propylderivate.

Umwandlung von Ameisensäure in Methylalkohol;

von *Ad. Lieben* und *A. Rossi* *).

In unseren Untersuchungen über den normalen Butylalkohol **), wobei wir ansehnliche Mengen von buttersaurem gemengt mit ameisensaurem Kalke der trockenen Destillation unterwarfen, beobachteten wir, dafs der erhaltene rohe Butyraldehyd auch dann, wenn reiner buttersaurer Kalk zu seiner Bereitung angewandt worden war, eine flüchtige aldehydartige Substanz in geringer Menge enthielt. Durch nascirenden Wasserstoff liefsen sich die flüchtigeren Partieen des rohen Aldehyds, gleich dem Butyraldehyd selbst, in Alkohol verwandeln, und als nun die so erhaltenen Alkohole zum Behufe leichterer Trennung mit Jodwasserstoffsäure behandelt wurden, erhielten wir ein Jodür, das durch seinen Siedepunkt wie durch seine Zusammensetzung sich dem Jodmethyl näherte. Das Jodmethyl mufste offenbar aus Methylalkohol und dieser

*) Der Academie der Wissenschaften zu Wien in der Sitzung vom 19. Januar mitgetheilt. V. Anzeiger 1871, S. 14.

Im Januarheft dieser Annalen (ausgegeben am 14. Januar 1871), S. 119, hat Linnemann dasselbe Resultat angezeigt. Da die Unabhängigkeit unserer Untersuchung danach nicht zweifelhaft sein kann, glauben wir das Recht zu haben, sie hier darzulegen. Bei der geringen Differenz in den obigen Daten der Publication und bei dem Umstand, dafs wir die auf Versuche gestützte Ueberzeugung von der Umwandlung der Ameisensäure in Formaldehyd und Methylalkohol schon ein Jahr vorher gelegentlich unserer Untersuchung über den normalen Butylalkohol erlangt hatten, glauben wir, dafs man billigerweise unseren Anspruch auf Entdeckung dieser Thatsache nicht geringer als den Linnemann's anschlagen wird.

**) Der Bericht über diese Untersuchungen wird im nächsten Hefte mitgetheilt werden. *D. Red.*

konnte nur aus Formaldehyd *) entstanden sein. Wir wurden also durch unsere Untersuchung dahin geführt, anzunehmen, dafs der ameisensaure Kalk, den wir bei der angeführten Operation im Überschufs relativ zum buttersauren Kalk angewandt hatten, bei der Destillation Formaldehyd geliefert hat, und dafs der Formaldehyd fähig ist, wie die anderen Aldehyde, sich mit nascirendem Wasserstoff zu Alkohol zu verbinden.

Bekanntlich hat Hofmann **) vor wenigen Jahren den Formaldehyd entdeckt. Er erhielt ihn, indem er einen mit Holzgeistdämpfen beladenen Luftstrom auf eine glühende Platinspirale streichen liefs. Die abziehenden condensirten Dämpfe enthielten eine Substanz in Lösung, die ammoniakalische Silberlösung reducirt und von der Hofmann nachwies, dafs sie Formaldehyd ist, indem er mittelst Schwefelwasserstoff daraus ein Sulfür $C_3H_6S_3$ darstellte; auch zeigte er, dafs sie fähig ist sich in eine starre Modification zu verwandeln, der wahrscheinlich die Formel $C_3H_6O_3$ zukommt und die mit dem schon früher bekannten s. g. Dioxymethylen identisch ist. Indessen ist über die chemischen Eigenschaften des Formaldehyds bisher noch wenig und über seine physikalischen nur so viel bekannt, dafs er gasförmig ist.

Die Theorie liefs vorhersehen, dafs das allgemeine Verfahren zur Darstellung der Ketone, auf ameisensauren Kalk angewandt, ein Keton CH_2O liefern werde, das in diesem Falle

*) Wir gebrauchen die Bezeichnung Formaldehyd statt Methylaldehyd, weil sie eben so wie die entsprechenden Bezeichnungen Acet-, Propion-, Butyr- u. s. w. Aldehyd nicht zu Verwechslungen Anlafs giebt. Bekanntlich versteht z. B. Kolbe unter Methylaldehyd den von Anderen Aethylaldehyd genannten Körper, unter Aethylaldehyd den Körper, der von Anderen Propylaldehyd genannt wird u. s. w.

**) Diese Annalen CXLV, 357. Ferner Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft II, 152 und III, 584.

mit dem Formaldehyd zusammenfällt. In der That hat E. Mulder *) diesen Versuch angestellt und ein Silberoxyd reducirendes Destillat erhalten, das die Eigenschaften des Hofmann'schen Formaldehyds zu haben schien. Um jedoch die Gegenwart dieses Körpers über die theoretische Wahrscheinlichkeit zu erheben und experimentell mit Sicherheit festzustellen, wäre es wohl noch wünschenswerth gewesen, in der Art, wie dies Hofmann gethan hat, eines der charakteristischen Umwandlungsproducte, wie etwa die starre Modification oder das Sulfür, daraus darzustellen.

Wir unterwarfen genau in der Weise, wie wir bei Darstellung des normalen Butyraldehyds beschrieben haben, feingepulverten ameisensauren Kalk, der bei 100° getrocknet worden war, in Portionen zu 10 Grm. aus kleinen Glasretorten der trockenen Destillation. Die entweichenden Gase und Dämpfe wurden durch ein von Kältemischung umgebenes U-rohr, das unten mit einem Abflufsrohr versehen war, geleitet. In einer Operationsreihe verarbeiteten wir 100, in einer zweiten 150 Grm. ameisensauren Kalk. Das an Menge sehr geringe condensirte Product besafs einen aldehydartigen, zugleich aber auch empyreumatischen Geruch. Es stellte eine wasserhelle und zum Theil wohl auch aus Wasser bestehende Flüssigkeit dar, auf der eine kleine bräunliche Schicht schwamm. Mit ammoniakalischer Silberlösung gab es, wie schon Mulder beobachtet hat, eine starke Reduction. Es lag nicht in unserer Absicht, den Formaldehyd selbst, der voraussetzlich hier vorlag, genauer zu studiren, besonders da man in dieser Beziehung weitere Aufschlüsse von Hofmann erwarten darf. Wir übertrugen also das gesammte Destillat in die etwa zwanzigfache Menge Wasser und setzten zur Umwandlung in Alkohol portionenweise äquivalente Mengen Natriumamalgam und

*) Zeitschrift für Chemie 1868, 265.

Schwefelsäure zu, während zugleich durch Eiswasser gekühlt wurde. Als schliefslich abdestillirt ward, gab das Destillat noch immer starke Silberreduction, und diese konnte selbst durch wiederholte Behandlung mit Natriumamalgam und Schwefelsäure nicht zum Verschwinden gebracht werden. Die wässerige Lösung wurde dann von dem unlöslichen Oel (das theils, wie oben erwähnt, vom rohen Aldehyd stammte, theils vielleicht, wie sonst bei Aldehyden, durch die Behandlung mit nascirendem Wasserstoff entstanden war) abfiltrirt, und durch eine Reihe von Destillationen und Zusatz von kohlensaurem Kalium zu den ersten Fraçtionen eine flüchtige alkoholische Substanz abgeschieden, die alle Eigenschaften des *Methylalkohols* besafs. Durch Destillation wurde der Alkohol noch von etwas höher siedendem, in Wasser unlöslichem Oel, von der Natur des früher durch Filtration beseitigten Oeles, getrennt und durch Behandlung mit geschmolzenem kohlensaurem Kalium, später mit Kalk getrocknet. Er besafs den Geruch von unreinem Methylalkohol, siedete unter heftigem Stofsen bei 66 bis 67°, war in Wasser löslich und durch Kaliumcarbonat daraus abscheidbar. Die Menge Methylalkohol, die aus den verarbeiteten 250 Grm. ameisensaurem Kalk erhalten wurde, betrug 3 bis 4 Grm. Obgleich diese Zahl, da wir nicht auf quantitative Bestimmung der Ausbeute ausgegangen waren, nur als untere Grenze gelten kann, so zeigt sie doch, dafs die Ausbeute an Methylalkohol, resp. an Formaldehyd, eine relativ geringe ist.

Um der Natur des erhaltenen Productes vollkommen sicher zu sein, schlossen wir es mit rauchender Jodwasserstoffsäure, mit der es sich vollkommen mischt, in eine Glasröhre ein. Die Reaction, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von etwas schwerem Oel begann, wurde durch Erhitzen auf 100° vervollständigt. Das so erhaltene schwere Oel wurde getrennt, gewaschen, ge-

trocknet und destillirt, wobei der gröfste Theil von 43 bis 44° überging. Schon der Siedepunkt, der Geruch und das bedeutende spec. Gewicht, so grofs, dafs Chlorcalcium auf der Flüssigkeit schwamm, liefsen keinen Zweifel, dafs das Product *Jodmethyl* war. Die folgende Analyse bestätigt diefs.

0,6286 Grm. gaben 0,2008 CO_2 und 0,1121 H_2O.

0,5031 Grm. gaben, bei der Jodbestimmung nach Carius, 0,8206 AgJ und 0,0036 Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	CH_3J
Kohlenstoff	8,71	8,45
Wasserstoff	2,16	2,11
Jod	88,99	89,44

Wir haben endlich noch das Jodmethyl durch Erwärmung mit trockenem oxalsaurem Silber in das so characteristische *Methyloxalat* übergeführt, welches bei stärkerem Erhitzen abdestillirte und in der Vorlage sogleich und vollständig zu weifsen Krystallen erstarrte.

Durch diese Untersuchungen betrachten wir als erwiesen, dafs das aus ameisensaurem Kalk durch trockene Destillation erhaltene Product wirklich Formaldehyd ist, wie man es erwarten durfte, und dafs dieser bisher noch wenig gekannte Körper, gleich allen übrigen Aldehyden, sich direct mit Wasserstoff zu verbinden vermag, indem er Methylalkohol liefert.

Schliefslich wollen wir noch bemerken, dafs, wenn wir auch den Formaldehyd nicht rein dargestellt haben und vielleicht seine Verdichtung in den beschriebenen Versuchen durch Gegenwart von etwas Wasser und von anderen condensirbaren Substanzen erleichtert werden mochte, es doch danach wahrscheinlich ist, dafs der Formaldehyd zu den leicht condensirbaren Gasen gehört und sein Siedepunkt schwerlich tief unter 0° liegen dürfte.

Zur Bestimmung der Kohlensäure im Brunnenwasser;

von *Karl Knapp*.

Zur Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser wurde von Hrn. Prof. von Pettenkofer ein Verfahren vorgeschlagen *), das an Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung alle früher gebrauchten Methoden übertrifft. Es beruht auf den gleichen Principien, wie v. Pettenkofer's Kohlensäurebestimmung der atmosphärischen Luft.

Brunnenwasser wird mit Chlorcalciumlösung, Salmiak und darauf mit einem bestimmten Mafs Kalkwasser von bekanntem Gehalt versetzt. Nachdem die gemischte Flüssigkeit zwölf Stunden gestanden hat, wird der gelöst gebliebene Theil des Kalks mit einer Oxalsäurelösung zurücktitrirt, von der jeder Cubik-Centimeter 0,001 Grm. Kohlensäure entspricht. Diese Oxalsäurelösung wird erhalten durch Auflösen von 2,8636 Grm. krystallisirter Säure zu einem Liter.

Der Punkt der völligen Neutralisation des Kalkwassers wird erkannt durch Reaction auf empfindliches Curcumapapier.

Ein Nachtheil der Methode ist jedoch das zwölfstündige Warten, das durch die Eigenschaften des amorphen kohlensauren Kalks nöthig wird. Dieser ist bekanntlich in Wasser löslich, reagirt alkalisch, und wird durch die verdünnte Oxalsäure zersetzt. Nach längerem Stehen oder sofort beim Kochen nimmt er krystallinische Form an und ist dann ohne Einfluss auf die Titrirung mit Säure.

Dieser störende Einfluss des amorphen kohlensauren Kalks war bereits bei der Kohlensäurebestimmung in der

*) Journ. für prakt. Chemie LXXXII, 32; Fresenius analytische Chemie 5. Aufl., S. 905.

atmosphärischen Luft von v. Pettenkofer wahrgenommen worden, er hatte deshalb statt des Kalkwassers Barytwasser angewendet, weil der kohlensaure Baryt den wesentlichen Vortheil bietet, dafs er nicht alkalisch reagirt und von der verdünnten Oxalsäure nicht angegriffen wird.

Von Fr. Mohr *) wurde nun diese Verbesserung der Methode auf die Bestimmung der Kohlensäure in Mineral- und anderen Wässern übertragen.

Mohr zeigte durch Versuche mit doppelt-kohlensaurem Natron, dafs mit Barytwasser die Kohlensäure von Bicarbonaten genau bestimmt werden kann.

Aehnliche Versuche wurden hier ausgeführt und ergaben in Uebereinstimmung mit den Angaben von Mohr Folgendes:

In ausgekochtem destillirtem Wasser wurde ein bestimmtes Mafs Kohlensäure gelöst; 100 CC. dieses Wassers wurden mit Barytwasser versetzt und dann mit Oxalsäure oder Schwefelsäure von bekanntem Gehalt zurücktitrirt.

Es wurde hierdurch der berechnete Gehalt des Wassers an Kohlensäure wiedergefunden, und es erwies sich als gleichgültig, ob man das Wasser sofort nach dem Zusatz von Barytwasser titrirte, oder erst nach längerem Stehen oder nach dem Erhitzen bis zum Sieden. Es fand sich immer dieselbe Menge Baryt durch Kohlensäure gebunden.

In gleicher Weise ergab sich, als man eine sehr verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron (1,000 Grm. im Liter) mit Salzsäure genau neutralisirte und die dadurch freigewordene, im Wasser gelöste Kohlensäure bestimmte, der berechnete Kohlensäuregehalt des Natronsalzes.

Als man jedoch im hiesigen Brunnenwasser die freie Kohlensäure mit Barytwasser messen wollte, zeigte sich, dafs man zur Zurücktitrirung genau so viel Oxalsäure nöthig hatte,

*) Zeitschrift für analytische Chemie III, 4.

als dem zugesetzten Barytwasser entsprach. Das Wasser schien demnach *keine* Kohlensäure zu enthalten.

Wurde jedoch dieses Wasser in einem Kolben ohne Zusatz von Baryt erhitzt, so trübte es sich, Kohlensäure entwich und es zeigte sich dann ein Absatz von kohlensaurem Kalk.

Die auffallende Erscheinung, dafs diese Kohlensäure nicht von Baryt angezeigt wurde, konnte nur von dem Kalkgehalt des Wassers herrühren. Man hatte es hier offenbar wieder mit dem amorphen kohlensauren Kalk zu thun.

Je 500 CC. Wasser von der hiesigen Thalkirchner Leitung wurden mit Chlorbaryumlösung und darauf mit Barytwasser versetzt.

Eine Portion wurde sofort zurücktitrirt und dazu gerade so viel Säure gebraucht, als das Barytwasser vorher zur Neutralisation nöthig hatte.

Der Kohlensäuregehalt schien demnach gleich Null.

Eine zweite Portion wurde gekocht und nach dem Abkühlen titrirt. Die Titrirung ergab einen Gehalt von 0,129 Grm. CO_2 in 1000 CC.

Eine dritte Portion wurde nach achtstündigem Stehen titrirt und ergab 0,106 Grm. in 1000 CC.

Eine vierte Portion nach dreifsigstündigem Stehen titrirt ergab 0,112 Grm. in 1000 CC.

Man sieht hieraus, dafs der amorphe kohlensaure Kalk, der durch den Zusatz von Baryt gefällt worden, nur sehr allmälig krystallinisch wird und sich dem zersetzenden Einflufs der Säure entzieht.

Aber auch der kohlensaure Baryt scheint durch die Anwesenheit von kohlensaurem Kalk in seinen Eigenschaften etwas verändert zu werden.

Denn während beim Zusatz von Barytwasser zu kohlensaurem destillirtem Wasser sofort ein Niederschlag entsteht, bringt in dem Brunnenwasser erst ein Ueberschufs von Barytwas-

ser einen Niederschlag hervor, und eine geringere Menge Barytwasser bewirkt entweder gar keine, oder nur eine schwache Trübung.

Um diesen Einfluss des Kalks direct festzustellen, wurden 100 CC. der Kohlensäurelösung, die durch Einleiten von Kohlensäure in destillirtes Wasser hergestellt war, mit Chlorbaryum und 5 CC. Gypslösung und darauf mit Barytwasser versetzt.

In dem reinen Kohlensäurewasser wurden in Uebereinstimmung mit der Rechnung 15,0 Mgrm. CO_2 in 100 CC. gefunden. In dem mit Gyps versetzten wurden durch sofortige Titrirung nur 4,8 Mgrm. CO_2 in 100 CC. angezeigt.

Es ist also klar, dafs man bei der Bestimmung der Kohlensäure in einem kalkhaltigen Wasser denselben Schwierigkeiten begegnet, ob man zur Sättigung der Kohlensäure Kalkwasser oder Barytwasser anwendet; man hat in beiden Fällen mit den Löslichkeitsverhältnissen der amorphen Salze zu kämpfen.

Bei Wasser, das wenig Magnesia enthält, beseitigt man diese Schwierigkeiten am Einfachsten durch Erhitzen des Wassers nach dem Zusatz von Baryt. Bei Wasser mit gröfserem Magnesiagehalt wird man die von v. Pettenkofer schon angegebenen Vorsichtsmafsregeln beachten müssen.

Ueber die Excremente der gemeinen Fledermaus.

Nach der Untersuchung des Dr. Popp *) bestehen die Excremente ägyptischer Fledermäuse zu $^4/_5$ aus krystallinischem

*) Diese Annal. CLV, 351.

Harnstoff und sind offenbar der Harn dieser Thiere. Unausgemacht blieb es, was aus dem Koth geworden ist. Da die Frage in physiologischer Hinsicht einiges Interesse darbot, so nahm Dr. Popp auch eine Untersuchung der Excremente der gewöhnlichen europäischen Fledermaus (*Rhinolophus Hipposideras*) vor, wozu Hr. Prof. Ehlers gefälligst das Material lieferte von einer Localität, wo es sich in einer drei Zoll hohen Schicht angesammelt hatte.

Diese Excremente bestehen aus trockenen kleinen, länglichen Körnern von dunkelbrauner Farbe und sind offenbar der Koth dieser Thiere, gemengt mit den Zersetzungsproducten des Harns, namentlich mit Ammoniaksalzen. Sie enthalten keine Spur Harnstoff, auch keine Harnsäure und keine Oxalsäure. Die Hauptmasse scheint aus unverdauten Flügeldecken von Insecten zu bestehen. Kalte Natronlauge zieht, unter starker Ammoniakentwicklung, eine braune huminartige Substanz aus. Bei 100° getrocknet gaben sie 8,25 pC. Stickstoff, und hinterliefsen beim Verbrennen 6,25 pC. Asche, enthaltend Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Chlor, Schwefelsäure, Kieselsäure und 36 pC. Phosphorsäure.

Welche Bewandtnifs es nun mit dem auffallenden Umstand hat, dafs sich der Harn der ägyptischen Fledermäuse nicht mit Koth gemengt findet, kann wohl nur durch eine Untersuchung an Ort und Stelle ausgemittelt werden. Dafs der Harnstoff unzersetzt blieb, ist aus dem warmen trockenen Klima erklärlich.

Göttingen, 1871.

Ueber Buttersäure verschiedenen Ursprungs;

von *C. Grünzweig.*

(Vorläufige Notiz.)

Seitdem man weifs, dafs zwei verschiedene Buttersäuren, die Normal- und die Isobuttersäure, existiren, war es natürlich von Interesse, die Buttersäuren verschiedenen Ursprungs näher zu untersuchen, um zu erfahren, welche von ihnen Normal- und welche Isosäure ist.

Bis jetzt ist eigentlich nur mit Sicherheit ermittelt, dafs die Säure, welche bei der Gährung der milchsauren Salze entsteht, Normalbuttersäure und — abgesehen von den synthetisch dargestellten — dafs die, welche durch Oxydation des Gährungsbutylalkohols erzeugt wird, Isobuttersäure ist.

Obgleich es als ziemlich wahrscheinlich angenommen werden konnte, dafs die Buttersäure der Kuhbutter Normalsäure ist, so war es doch nicht bestimmt nachgewiesen. Ich habe mich durch nähere Untersuchung derselben überzeugt, dafs sie in der That Normalsäure ist.

Redtenbacher hat in dem Johannisbrod, der Frucht von *Ceratonia siliqua* Linné, Buttersäure aufgefunden, aber ihre Eigenschaften nicht näher bestimmt.

Ich habe dieselbe in gröfserer Menge dargestellt und einem genaueren Studium unterworfen. Es hat sich hierbei ergeben, dafs sie nicht Normal- sondern Isobuttersäure ist *).

In dem Destillat der Tamarinden, in welchem Gorup-Besanez die Gegenwart von Buttersäure vermuthet, konnte ich nur Essigsäure auffinden.

*) Neben derselben fand ich wie Redtenbacher Ameisensäure, aber aufserdem auch Essigsäure und wenig Capron- und Benzoësäure.

Blyth hat bei der Oxydation des Coniins Buttersäure erhalten, ich habe dieselbe untersucht und als Normalbuttersäure erkannt.

Die Details meiner Arbeit werde ich in einer ausführlichen Abhandlung demnächst mittheilen.

Erlenmeyer's Laboratorium in München, März 1871.

Ueber die Zersetzung von Cyan durch alkoholische Salzsäure;

von *J. Volhard.*

Vor einigen Jahren haben Schmitt und Glutz *) gefunden, dafs die Umsetzung des Cyans in wässeriger Lösung durch Salzsäure in der gleichen Weise beeinflufst wird, wie durch Aldehyd **). Salzsäure wie Aldehyd bewirken rasche Umwandlung des Cyans in Oxamid. Beide Reactionen haben weiter das Gemeinsame, dafs das Agens, welches die Richtung des Umsatzes bedingt, an diesem keinen directen Antheil zu nehmen scheint.

Wenn eine *alkoholische* Cyanlösung durch Salzsäure zu analoger Zersetzung veranlafst würde, so müfste das Cyan in Diäthyloxamid übergehen:

$$C_2N_2 + 2H_2O = C_2O_2H_4N_2$$
$$C_2N_2 + 2C_2H_5OH = C_2O_2(C_2H_5)_2H_2N_2.$$

Diefs ist jedoch nicht der Fall. Die Umwandlung des Cyans durch Salzsäure in alkoholischer Lösung ist sowohl

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft I, 66.

**) v. Liebig, diese Annalen CXIII, 246.

nach den Producten, als nach der Rolle, welche die Salzsäure dabei spielt, wesentlich verschieden von der Zersetzung des Cyans in salzsaurer wässeriger Lösung.

Leitet man Cyangas in absoluten Alkohol, der zuvor mit Salzsäuregas gesättigt wurde, so beginnt nach wenigen Augenblicken die Flüssigkeit sich zu trüben; unter sehr beträchtlicher Wärmeentwickelung scheidet sich ein weifses krystallinisches Pulver ab, dessen Menge fortwährend zunimmt, bis sich die Flüssigkeit bei fortgesetztem Einleiten von Cyangas allmälig zu einem kaum mehr beweglichen Krystallbrei verdickt. Die Reaction tritt so rasch ein und ist so energisch, dafs sich dieselbe sehr wohl zum Vorlesungsversuch eignet.

Der ausgeschiedene krystallinische Körper ist in Wasser leicht löslich und besteht, wenn der angewendete Alkohol mit Salzsäure vollkommen gesättigt war, lediglich aus Salmiak. War die alkoholische Salzsäure mit Alkohol verdünnt, so ist dem Salmiak mehr oder weniger Oxamid beigemengt.

Die aus der Krystallmasse mit absolutem Alkohol ausgezogene Flüssigkeit giebt nach Verdünnung mit Wasser auf Zusatz von essigsaurem Natron und Chlorcalcium keinen Niederschlag, enthält also keine Oxalsäure. Ammoniakwasser erzeugt in derselben einen allmälig entstehenden krystallinischen Niederschlag von Oxamid.

Um auch quantitativ den so erhaltenen Körper als Oxamid zu identificiren, wurden 0,6865 Grm. desselben durch Kochen mit Kalilauge zersetzt, das entweichende Ammoniak in titrirter Säure aufgefangen und zurücktitrirt; die Oxalsäure im Rückstand wurde mit Chamäleonlösung titrirt:

	gefunden	berechnet für $C_2O_2H_4N_2 + H_2O_2$
Oxalsäure ($C_2O_4H_2$)	101,8	102,3
Ammoniak (H_3N)	38,1	38,6

Die Entstehung von Oxamid bei Einwirkung wässerigen Ammoniaks weist auf die Gegenwart von Oxaläther hin. Um diesen in Substanz zu erhalten, wurde die alkoholische Flüssigkeit mit einer concentrirten Chlorcalciumlösung vermischt.

Sofort schied sich über der Salzlösung in reichlicher Menge eine ätherische Flüssigkeit ab, die abgehoben und mehrmals mit Wasser gewaschen wurde. Sie war leichter als Wasser. Nach dem Trocknen mittelst Chlorcalcium der Destillation unterworfen begann sie schon bei der geringsten Erwärmung zu sieden, und der Siedepunkt stieg rasch, ohne irgend stationär zu bleiben, bis über den Siedepunkt des Alkohols. Durch längeres Erhitzen im Wasserbad wurde der flüchtigere Theil möglichst vollständig abdestillirt; von 22,5 Grm. des getrockneten Aethergemisches blieben 18,8 Grm. als bei 100° nicht flüchtig zurück.

Bei Destillation dieses Rückstandes stieg die Temperatur rasch und ohne Haltpunkte auf 179°; bis dahin war etwa die Hälfte der Flüssigkeit abdestillirt, die andere Hälfte ging fast vollständig zwischen 179 und 181° (Barometerstand 720 MM.) über. Sie zeigte alle Eigenschaften des Oxaläthers, war schwer entzündlich und brannte mit blauer nicht leuchtender Flamme, sank in Wasser unter ohne sich zu lösen, gab mit wässerigem Ammoniak Oxamid, mit Alkalien Oxalsäure, und erwies sich durch die Analyse als reiner Oxaläther.

Zur Analyse wurde die durch Verseifung von 1,001 Grm. des Aethers erhaltene Oxalsäure mit Chamäleonlösung titrirt.

	gefunden	berechnet
Oxalsäure ($C_2O_4H_2$)	61,7	61,6

Diese Umwandlung von Cyan in Oxaläther könnte unter Bildung von Aethylchlorür oder von Aethyloxyd oder von beiden vor sich gehen :

$$C_2N_2 + 4\,C_2H_5OH + 4\,HCl = C_2O_2(C_2H_5O)_2 + 2\,NH_4Cl + 2\,C_2H_5Cl$$

oder

$$C_2N_2 + 6\,C_2H_5OH + 2\,HCl = C_2O_2(C_2H_5O)_2 + 2\,NH_4Cl + 2\,C_4H_{10}O.$$

Welchen Verlauf die Umsetzung nimmt, mufste man durch Untersuchung des flüchtigeren Theils der ätherischen Flüssigkeit erfahren.

Dieser hatte geringeres spec. Gew. als Wasser, war leicht entzündlich und brannte mit leuchtender grün gesäumter Flamme. Nach längerer Berührung mit gepulvertem Aetzkali konnte dieser Aether schon durch die Wärme der Hand vollständig verflüchtigt werden, und so lange noch ein Tropfen von Flüssigkeit vorhanden, brannte der Dampf mit der charakteristischen Flamme des Aethylchlorürs.

Da eine etwa vorhandene kleine Menge von Aethyloxyd durch das Aethylchlorür mit verflüchtigt sich hier der Beobachtung hätte entziehen können, wurde bei Wiederholung des Versuchs die von dem ausgeschiedenen Salmiak abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit direct in einer gröfseren Menge verdünnten Ammoniakwassers aufgefangen, nach Entfernung des Oxamids wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und bei sehr langem aufsteigendem Dampfrohr und guter Kühlung destillirt. Die ersten Theile des alkoholischen Destillats schieden auf Zusatz von concentrirter Chlorcalciumlösung einige Tröpfchen eines Aethers ab. Der Geruch desselben wies jedoch nicht auf Aethyloxyd, sondern erinnerte an Ameisenäther. In der That wurden auch durch Verseifung des Aethers und darauf folgende Destillation mit verdünnter Schwefelsäure kleine Mengen einer sauren Flüssigkeit von den Reactionen der Ameisensäure erhalten; eben so liefs sich Ameisensäure aufs Unzweideutigste nachweisen in dem Aetzkali, welches, wie oben erwähnt, mit dem leicht flüchtigen Theil des Aethergemisches zusammen gestanden hatte. Aethyloxyd, wenn es in irgend erheblicher Menge wäre vorhanden gewesen, hätte bei diesem Versuche der Beobachtung kaum entgehen können.

Demnach ist der Verlauf der Umsetzung des Cyans mit alkoholischer Salzsäure durch die erstere der obigen Gleichungen auszudrücken; die Hauptproducte derselben sind Oxal-

äther, Salmiak und Aethylchlorür, daneben entsteht etwas Ameisenäther und wenn der Alkohol nicht mit Salzsäure gesättigt war Oxamid.

Ueber das Wasser des irländischen Meeres; von *T. E. Thorpe* und *E. H. Morton.*

Das Wasser des irländischen Meeres ist unseres Wissens noch nie analysirt worden. Wir fühlten uns deshalb zu einer Untersuchung desselben veranlafst, in der Hoffnung, dadurch einigen Aufschlufs über die durch die Nähe der Küste bewirkte Veränderung in der Natur und Zusammensetzung des Seewassers zu erlangen. Wir verdanken Herrn Kapitän Temple das zur Untersuchung benutzte Wasser, welches er in unmittelbarer Nähe des an der Bahama-Bank stationirten Leuchtschiffes für uns einsammelte. Das Schiff liegt unter 54°21′ N. B. und 4°11′ W. L., sieben engl. Meilen W. N. W. von Ramsay, Insel Man, und befindet sich in ungefähr gleicher Entfernung von den Küsten Englands, Schottlands und Irlands. Eine starke von Süden, wahrscheinlich vom atlantischen Ocean kommende Meeresströmung geht während des gröfsten Theils des Tages am Schiffe vorbei, so dafs wir annehmen dürfen, dafs wir es eigentlich mit Wasser aus dem atlantischen Ocean zu thun hatten, welches auf dem langen Wege durch den irländischen Kanal allen Einflüssen der benachbarten Küsten ausgesetzt gewesen war.

Wir erhielten das Wasser zu Anfang Januar 1870 und begannen die Analyse sofort. Das spec. Gewicht, verglichen mit luftfreiem destillirtem Wasser, war bei 0° C. 1,02721, bei 15° C. 1,02484.

Diese Zahlen weichen nur sehr wenig vom mittleren spec. Gewichte des Wassers des atlantischen Meeres ab. Nach v. Horner ist das letztere bei 0° C. 1,02875 und Schweitzer fand das spec. Gewicht des Wassers vom Pas de Calais bei 15,5° 1,0271 und in der Nähe des Landes 1,0268.

I. *Summe der festen Bestandtheile.* — Eine gewogene Quantität des Wassers wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand bei 180° C. getrocknet, bis das Gewicht constant war. Zur Vermeidung des Fehlers, der hierbei durch Zersetzung des Chlormagnesiums entstehen kann, wurde dem Wasser nach Mohr's Vorschlag eine gewogene Menge kohlensauren Natriums zugesetzt.

	Gewicht des Wassers	Gewicht des Rückstands	In 1000 Grm. Wasser
1)	51,1564 Grm.	1,7309 Grm.	33,8360
2)	50,7608 „	1,7178 „	33,8411
		Mittel	33,83855.

Nach Forchhammer ist der Salzgehalt des nördlichen Theiles des atlantischen Meeres zwischen dem 30. Breitengrade und einer vom nördlichen Schottland nach dem nördlichen Neufundland gezogenen Linie nur geringen Schwankungen unterworfen. Der mittlere Gehalt beträgt 35,976 Grm. in 1000. Die Gesammtmenge der festen Bestandtheile nimmt daher in der Nähe des Landes merklich ab und in unserem Falle kann diese Verminderung nur der Beimengung von Flufswasser zugeschrieben werden. Wir finden dasselbe Verhältnifs bei der Nordsee wieder, deren Salzgehalt in der Nähe der Küste, nach den Analysen von Clemm, Figuier u. Mialhe und Bischof, in keinem Falle 33 Grm. pr. 1000 übersteigt (Minimum 30,5, Maximum 32,8).

II. *Bestimmung der Schwefelsäure.*

	Gewicht des Wassers	$BaSO_4$	SO_4 in 1000 Grm.
1)	102,272 Grm.	0,6447 Grm.	2,5972
2)	100,206 „	0,6295 „	2,5884
		Mittel	2,5928.

Als SO_3 gerechnet, wie es in älteren Analysen üblich ist, würde die Schwefelsäure 2,16075 Grm. pr. 1000 betragen. Die Menge wohl keines Bestandtheils des Seewassers ist solchen Schwankungen unterworfen, wie die der Schwefelsäure. Verschiedene Ursachen mögen hierzu beitragen, worunter namentlich die Ungleichmäfsigkeit in der Zufuhr dieser Säure durch die Flüsse, und der Umstand, dafs die im Seewasser enthaltene Schwefelsäure häufig durch organische Substanzen zu Schwefelwasserstoff reducirt wird *). Nach Forchhammer können diese Schwankungen im atlantischen Meere bis zu 0,0145 pC. betragen (Maximum 0,2436, Minimum 0,2289 pC.). Das Minimum übersteigt, wie wir sehen, die Schwefelsäuremenge im Wasser des irländischen Meeres, eine Folge der Verdünnung des letzteren durch Flufswasser. Bischof fand im Wasser des Pas de Calais 0,2141 pC. SO_3, was mit der von uns gefundenen Zahl vollständig übereinstimmt.

III. *Gesammtmenge des Kalks.* — Die Bestimmung des Kalks bot uns Anfangs einige Schwierigkeiten dar, insofern als immer eine gewisse Menge Magnesia mit dem oxalsauren Kalk niederfiel. Nur durch wiederholtes Auflösen und Fällen des Niederschlags unter Zusatz von etwas oxalsaurem Ammoniak waren wir im Stande, den oxalsauren Kalk frei von Magnesia zu erhalten. Der Kalk wurde als Aetzkalk gewogen.

	Gewicht des Wassers	CaO	In 1000 Grm.
1)	153,138 Grm.	0,0878 Grm.	0,57466
2)	153,328 „	0,0883 „	0,57589
3)	153,266 „	0,0881 „	0,57482
		Mittel	0,57512.

Der Kalkgehalt des Wassers im atlantischen Ocean ist etwas höher, nach Forchhammer 0,0597 pC.

*) Hayes, Sillim. Amer. Journ., März 1851, S. 241.

IV. *Bestimmung der Magnesia.* — Die Filtrate von den Kalkbestimmungen 2 und 3 gaben :

	Pyrophosphors. Magnesia	MgO in 1000 Grm.
2)	0,8649	2,03275
3)	0,8642	2,03192
	Mittel	2,03233.

In grofser Entfernung vom Lande schwankt die Magnesia im Meerwasser zwischen 0,2116 und 0,2209 pC.

V. *Bestimmung des kohlensauren Kalks.* — Eine gewogene Menge des Wassers wurde unter stetem Ersatz des Verdampfenden eine Stunde lang gekocht und nach dem Erkalten wieder gewogen. Dann wurde durch ein trockenes Filter filtrirt und der in Lösung gebliebene Kalk in gewogenen Mengen des Filtrats, aus denen die ihnen entsprechenden Quantitäten des Seewassers leicht berechnet werden konnten, bestimmt.

	Gewicht des Wassers	CaO	CaO in 1000 Grm.
1)	205,860	0,1130	0,54892
2)	214,020	0,1173	0,54808
		Mittel	0,54850.

Diese Quantität von der Gesammtmenge des Kalks abgezogen giebt den an Kohlensäure gebundenen Kalk = 0,02662 Grm., entsprechend 0,04754 Grm. Calciumcarbonat in 1000 Grm. Wasser. Mit dem kohlensauren Kalk war beim Kochen nur eine geringe Spur Magnesia niedergefallen. Obwohl die gefundene Menge kohlensauren Kalks mit älteren Bestimmungen von Bischof und Schweitzer im Wasser des Canals vollkommen übereinstimmt, so betrachten wir sie doch, wegen der Löslichkeit des kohlensauren Kalks in Lösungen von alkalischen Chlormetallen, als zu niedrig. Es existiren bis jetzt noch keine genügenden Data, nach denen das Resultat corrigirt werden könnte. Nach John Davy enthält das Seewasser nur in der Nähe des Landes kohlensauren Kalk. In weiter Entfernung vom Lande konnte er keine

Spur dieser Substanz entdecken und v. Bibra erwähnt ihrer nicht einmal in seinen zahlreichen Analysen von Seewasser von verschiedenen Theilen der Welt.

VI. *Bestimmung der Gesammtmenge der Chloride der Alkalien.* — Das Wasser wurde mit etwas Chlorbaryum versetzt, dann zur Abscheidung des Barytüberschusses und der Magnesia in einer Silberschale mit Kalkmilch gekocht und filtrirt. Nach der Entfernung des Kalks wurde abermals filtrirt und unter Zusatz von Salzsäure zur Trockne verdampft. Beim Auflösen hinterblieb etwas Kieselsäure und eine Spur Magnesia, die der Fällung entgangen war. Das Eindampfen und Wiederauflösen wurde so lange wiederholt, bis sich der Rückstand vollständig klar in Wasser löste.

	Wasser Grm. gaben	Chloride	in 1000 Grm.
1)	57,1062	1,3875	27,15000
2)	57,1440	1,3920	27,21725
		Mittel	27,18363.

Die geringe Menge Lithium, die durch das Spectroscop deutlich erkennbar war, wurde wegen Mangels an genauen Bestimmungsmethoden nicht berücksichtigt.

VII. *Bestimmung des Natrons und Kali's.* — Da die Ausfällung des Kali's mittelst $PtCl_4$ keine genauen Resultate giebt, wie schon Usiglio *) nachgewiesen hat, so zogen wir die indirecte Bestimmungsmethode vor, die viel rascher ausführbar und bei gehöriger Vorsicht mindestens eben so genau ist, wie die andere.

	Gemenge der Chloride	AgCl	NaCl	KCl	in 1000 Grm. Wasser Na	K
1)	1,3875	3,3848	1,3492	0,0383	10,3890	0,39300
2)	1,3920	3,3957	1,3540	0,0380	10,4150	0,38963
				Mittel	10,4020	0,39131.

*) Ann. chim. phys. [3] XXVII, 104.

VIII. *Bestimmung des Broms.* — Wir bedienten uns der von Fehling angegebenen Methode, nach welcher eine zur Fällung des ganzen Chlors ungenügende Menge salpetersauren Silbers zugesetzt und der Niederschlag längere Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung gelassen wird. Er enthält dann alles Brom. Wir nahmen jedesmal 1 Liter = 1027 Grm. Seewasser, versetzten mit $^1/_{25}$ der zur vollständigen Fällung nöthigen Menge Silberlösung und liefsen unter öfterem Umschütteln eine Woche lang stehen.

	Wasser gaben	Silberniederschlag
1)	1027 Grm.	2,85068
2)	1027 „	2,31020.

Nach der Reduction im Wasserstoffstrom gaben

	AgCl und AgBr	Ag	entsprechend AgCl	Auf den ganzen Niederschlag berechnet
1)	2,39584	1,78195	2,36790	2,81736
2)	2,11510	1,56640	2,08148	2,27347,

	daher AgBr	Br in 1000 Grm. Wasser
1)	0,14029	0,05827
2)	0,15501	0,06438
	Mittel	0,06133.

Wir versuchten ohne Erfolg Jod im Wasser nachzuweisen.

IX. *Bestimmung von Chlor und Brom gemeinschaftlich.*

	Wasser	AgCl und AgBr	enthaltend AgCl	Cl in 1000
1)	25,6110 Grm.	1,9319	1,9283	18,6182
2)	25,6306 „	1,9352	1,9315	18,6348
			Mittel	18,6265.

X. *Bestimmung des Ammoniaks.* — Von 5237,7 Grm. Seewasser wurden unter Zusatz von chemisch-reinem Aetznatron ungefähr 2 Liter abdestillirt. Von diesen wurden bei einer zweiten Destillation 365,78 Grm. aufgefangen, die alles Ammoniak enthielten. In der letzteren Portion wurde das Ammoniak nach Nefsler's Verfahren bestimmt. Die

zum Vergleich angewandte Lösung von schwefelsaurem Ammoniak enthielt 0,0001 Grm. Stickstoff in 1 CC. Um dieselbe Färbung zu erzeugen, welche durch 50 CC. des Destillats hervorgebracht wurde, waren nöthig 1) 6,2; 2) 6,9; 3) 6,2 CC. der Ammoniaklösung; Mittel 6,4, entsprechend 0,000108 Grm. Ammoniak in 1000 Grm. Wasser.

XI. *Bestimmung der Salpetersäure.* — Der in der Retorte gebliebene Antheil von der vorigen Destillation wurde filtrirt und mit dem Waschwasser vom Niederschlag auf dem Filter auf ungefähr 20 CC. verdampft. Diese wurden in ein kleines Kölbchen filtrirt und zur Verjagung etwa aus der Luft aufgenommenen Ammoniaks eine Stunde lang mit einem grofsen Ueberschufs von Aetznatron gekocht. In der erkalteten Lösung wurde die Salpetersäure mittelst einer Zink-Eisenpirale zu Ammoniak reducirt, das dann abdestillirt und wie oben bestimmt wurde. Die schwefelsaure Ammoniaklösung entsprach 0,000112 NO_3H pr. CC. Das Destillat mafs 96,3 CC. und 25 CC. desselben brachten denselben Farbenton hervor wie 19,0; 17,8; 20,2 CC. der Ammoniaklösung; Mittel 19,0. Daher in 1000 Grm. Wasser 0,001563 Grm. Salpetersäure.

XII. *Bestimmung des Eisens.* — Der Niederschlag, der in der Retorte auf Zusatz des Aetznatrons entstand, wurde in Schwefelsäure gelöst, zur Reduction des Eisenoxyds mit Zink behandelt und das Eisen dann durch eine Lösung von übermangansaurem Kali, die in 1 CC. 0,00106 Grm. Sauerstoff entsprach, bestimmt. Es wurde gefunden Fe_2O_3 in 1000 Grm. Wasser = 0,00465.

Die folgende Tabelle ist eine Zusammenstellung der Resultate:

Chlor	18,62650
Brom	0,06133
Schwefelsäure (SO_4)	2,59280
Kalk (total)	0,57512
Kohlensaurer Kalk	0,04754
Magnesia	2,03233
Alkalische Chloride	27,18363
Kalium	0,39131
Natrium	10,40200
Eisenoxyd	0,00465
Ammoniak	0,00011
Salpetersäure	0,00156
Gesammtmenge der festen Bestandtheile	33,83855.

Stellen wir diese Bestandtheile nach der Voraussetzung zusammen, dafs die stärksten Basen an die stärksten Säuren gebunden sind, so ergiebt sich :

Chlornatrium	26,43918
Chlorkalium	0,74619
Chlormagnesium	3,15083
Brommagnesium	0,07052
Schwefelsaure Magnesia	2,06608
Kohlensaure Magnesia	Spur
Schwefelsaurer Kalk	1,33158
Kohlensaurer Kalk	0,04754
Chlorlithium	Spur
Chlorammonium	0,00044
Salpetersaure Magnesia	0,00207
Kieselsäure	Spur
Kohlensaures Eisenoxydul	0,00503
Summe	33,85946
Direct gefunden	33,83855.

Das zur vollständigen Analyse verwandte Wasser wurde im Winter gesammelt, und es ist von Interesse, ob seine Zusammensetzung sich durch alle Jahreszeiten gleich bleibt.

Im August des Jahres 1865 hatte der Eine von uns nach anhaltend schönem Wetter etwas Seewasser in der Nähe der Bahamer Bank geschöpft. Folgende Bestimmungen wurden gemacht.

I. Summe der festen Bestandtheile.

1) 46,9516 Grm. gaben 1,6026 festen Rückstand,
2) 34,3920 „ „ 1,1704 „ „

entsprechend in 1000 Grm. Wasser 1) 34,1330, 2) 34,0312, Mittel 34,0821.

II. Schwefelsäure.

		$BaSO_4$	SO_4 in 1000 Grm.
1)	51,213 Grm. Wasser gaben	0,3275	2,6347
2)	57,120 „ „ „	0,3242	2,6130
		Mittel	2,6239.

III. Chlor.

	Wasser	Silberniederschlag	AgCl	Cl in 1000
1)	51,1760	3,8862	3,8788	18,7344
2)	51,1567	3,8853	3,8780	18,7376
3)	51,0848	3,8790	3,8718	18,7340
			Mittel	18,7353.

Daraus sehen wir, dafs das Wasser der irländischen See im Sommer etwas mehr feste Bestandtheile enthält, als im Winter. Aus unserer Analyse tritt auch deutlich hervor, dafs es verdünnter ist als das Wasser des atlantischen Oceans unter derselben geographischen Breite.

Nach Forchhammer sind im Mittel im Wasser des atlantischen Oceans in grofser Entfernung vom Lande enthalten :

	Cl	SO_3	CaO	MgO	Gesammte feste Bestandtheile
Absolute Menge	19,865	2,362	0,588	2,199	35,976
Relative Menge	100	11,89	2,96	11,07	181,10.

Arrangiren wir unsere Resultate in derselben Form, so erhalten wir für das irländische Meer :

		Cl	SO_3	CaO	MgO	Gesammte feste Bestandtheile
Absolute Menge in 1000 Grm.	Sommer	18,735	2,187	—	—	34,082
	Winter	18,627	2,161	0,575	2,032	33,838
Relative Menge	Sommer	100	11,67	—	—	181,91
	Winter	100	11,63	3,09	10,93	182,09.

Untersuchungen über die chemische Constitution der Opiumbasen.

IV. Ueber die Einwirkung des Chlorzinks auf Codeïn;

von *A. Matthiessen* und *W. Burneide* *).

Bei Versuchen, das Apomorphin nach einem wohlfeilen Verfahren darzustellen, erhitzten Herr Mayer und der Eine von uns Morphin mit Chlorzink, um zu sehen, ob nicht durch dieses Reagens die Elemente des Wassers zum Austreten gebracht werden können (die Resultate dieser Reaction sind noch nicht veröffentlicht). Da auf diese Art Apomorphin erhalten wurde, so erschien es als möglich, dafs durch eine ähnliche Reaction auch das *Apocodeïn*, d. i. Codeïn minus den Elementen des Wassers, dargestellt werden könne. Bei Ausführung des Versuches wurde eine neue Base erhalten, welche sich bei der Analyse als Apocodeïn auswies.

Wenn chlorwasserstoffsaures Codeïn mit einem Ueberschufs einer concentrirten Lösung von Chlorzink etwa

*) Proceedings of the Royal Society XIX, 71.

15 Minuten lang auf eine zwischen 170 und 180° C. liegende Temperatur erhitzt wird, tritt die Zersetzung ein; bei dem Abkühlen scheidet sich eine gelblich-braune theerige Masse aus der Flüssigkeit aus, welche nach weiterem Erkalten zu dünnen Fäden ausgezogen und so fast frei von dem überschüssigen Chlorzink erhalten werden kann. Diese amorphe seideartige Masse ist fast reines chlorwasserstoffsaures Apocodeïn. Zur Darstellung der Base im reinen Zustand aus dieser Substanz wurde das folgende Verfahren angewendet.

Das chlorwasserstoffsaure Salz wurde in heifsem Wasser gelöst und durch Chlorwasserstoffsäure wieder gefällt. Die Flüssigkeit mit dem ausgeschiedenen Salz wurde erkalten gelassen, und das Ausgeschiedene nach dem Erstarren von der sauren Lösung getrennt. Dieses Lösen und Wiederausfällen mittelst Chlorwasserstoffsäure wurde mehrmals wiederholt, und das chlorwasserstoffsaure Salz zuletzt in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Natrium gefällt und die Base mittelst Aether ausgezogen. Bei dem Verdampfen der ätherischen Lösung hinterblieb die Base als eine amorphe gummiartige röthliche Masse; diese wurde gepulvert und im Wasserbade getrocknet. Bei der Analyse der bei 100° getrockneten Substanz (alle Verbrennungen wurden mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas, die Stickstoffbestimmung durch Erhitzen mit Natronkalk ausgeführt) wurden Zahlen erhalten, welche der Formel $C_{18}H_{19}NO_2$ entsprechen.

	berechnet		gefunden	
C_{18}	216	76,87	76,89	76,70
H_{19}	9	6,76	7,12	6,91
N	14	4,98	4,97	
O_2	32	11,39	—	
	281	100,00.		

Die Reaction, welche stattgefunden hatte, ist also der der Chlorwaserstoffsäure auf Morphin ähnlich: das Chlor-

zink hatte die Elemente des Wassers zum Austreten gebracht.

$$\underset{\text{Morphin}}{C_{17}H_{19}NO_3} = H_2O + \underset{\text{Apomorphin}}{C_{17}H_{17}NO_2};$$

$$\underset{\text{Codeïn}}{C_{18}H_{21}NO_3} = H_2O + \underset{\text{Apocodeïn}}{C_{18}H_{19}NO_2}.$$

Die Base selbst ist löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, aber fast unlöslich in Wasser, und sie konnte bis jetzt noch nicht in dem krystallinischen Zustand erhalten werden.

Das chlorwasserstoffsaure Salz, erhalten durch Schütteln der ätherischen Lösung der reinen Base mit Chlorwasserstoffsäure und Eindampfen der sauren Lösung zur Trockne, ergab 11,25 pC. Chlor, während sich nach der Formel $C_{18}H_{20}NO_2Cl$ 11,18 pC. Chlor berechnen. Dieses Salz läfst sich nicht in dem krystallinischen Zustand darstellen; es ist leicht löslich in Wasser, und aus dieser Lösung wird es durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure wieder ausgefällt.

Bei Vergleichung der Einwirkungen verschiedener Reagentien auf diese Base mit den für das Apomorphin *) gefundenen ergaben sich dieselben fast durchweg übereinstimmend; von den in wenigen Fällen sich zeigenden Verschiedenheiten ist die deutlichste, dafs die von dem Apocodeïn mit Salpetersäure hervorgebrachte blutrothe Färbung viel beständiger ist, als die ähnliche von dem Apomorphin hervorgebrachte. Zwischen den beiden Basen existirt auch eine deutliche Verschiedenheit bezüglich ihrer Beständigkeit, welche für das Apocodeïn viel gröfser ist als für das Apomorphin; das erstere läfst sich nämlich mittelst Ammoniaks oder kohlensauren Natriums ausfällen, waschen und trocknen, ohne dafs es eine deutliche Aenderung seiner Farbe erleidet.

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. VII, 175.

Auch die chlorwasserstoffsauren Salze zeigen Verschiedenheit; denn das des Apomorphins kann leicht krystallisirt erhalten werden, während das des Apocodeïns nur im amorphen Zustande darzustellen war. Die Darstellung des Apocodeïns ist leicht und sicher, und giebt eine sehr reichliche Ausbeute. Ganz anders verhält es sich mit dem Apomorphin, dessen Darstellung langwierig ist und eine nur sehr ungewisse Ausbeute giebt, weshalb auch der Preis dieses schätzbaren therapeutischen Agens noch so hoch ist. Die Lösungen der beiden chlorwasserstoffsauren Salze zeigen dieselben Verschiedenheiten, wie die Basen selbst. Auch die physiologischen Wirkungen der chlorwasserstoffsauren Salze sind verschieden, sofern nach Dr. Gee's Beobachtungen das Apomorphinsalz ein sehr starkes Emeticum ist, während nach Dr. Legg's Versuchen das Apocodeïnsalz als ein mildes Emeticum wirkt; letzteres bringt auch an der Injectionsstelle subcutane Abscesse hervor, was das Apomorphinsalz nicht thut.

Es ist in dem II. Theile dieser Untersuchungen *) gezeigt worden, dafs das Codeïn bei dem Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure zu Methylchlorür, Wasser und Apomorphin zersetzt wird. Die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Narcotin, zur Elimination des in dem letzteren enthaltenen Methyls, geht indessen energischer vor sich, als die der Chlorwasserstoffsäure. Es wurde hiernach als wahrscheinlich betrachtet, dafs mittelst Jodwasserstoffsäure aus dem Codeïn nur CH_3 in der Form von Methyljodür herausgenommen werden möge, unter Zurücklassung der Elemente des Wassers und Bildung von Morphin. Bei Anstellung des Versuches wurde jedoch nicht eine Spur Methyljodür er-

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. VII, 177.

halten, sondern die Jodverbindung einer jetzt noch weiter zu untersuchenden neuen Base.

Das für diese Versuche angewendete Codeïn verdanken wir wiederum den Herren M'Farlan zu Edinburg.

Vorlesungsversuch;

von *Friedrich C. G. Müller.*

Dafs sich das Quecksilber, eben so wie die übrigen Metalle, beim Durchleiten des galvanischen Stromes erhitzt, läfst sich gut mittelst folgenden einfachen Apparats zeigen.

Ein Glasröhrchen von etwa 6 MM. Durchmesser und 6 CM. Länge wird durch Ausziehen in der Mitte bis zu $^1/_3$ MM. verengt und darauf U förmig gebogen. Füllt man dasselbe mit Quecksilber und taucht, nachdem es in einer passenden Klammer befestigt, die Poldrähte einer mehrzelligen Zinkkohlenbatterie ein, so wird das Quecksilber sofort in dem verengten Theile bis zum Sieden erhitzt. Es bilden sich kleine Dampfbläschen, die, den Strom unterbrechend, einen hellen Funken verursachen. Da sich der Dampf augenblicklich verdichtet, wiederholt sich die Erscheinung, und zwar so rasch, dafs man einen continuirlichen, sich oft im Röhrchen hin- und herbewegenden Funken zu beobachten glaubt. Während des Versuches vernimmt man ein lautes rasselndes Geräusch.

Chemisches Laboratorium in Göttingen.

Erklärung.

Mehrere Fabrikanten von Nahrungs- und Arzneimitteln benutzen, wie ich neuerdings in Erfahrung gebracht habe, meinen Namen zur Empfehlung ihrer Producte in einer Weise, welche auf eine Täuschung des Publikums berechnet zu sein scheint; so unter anderem kündigt J. Paul Liebe, Apotheker in Dresden, die folgenden Präparate an: Liebig's ungegohrenes Malzextract, Liebig's Malzextracte mit Eisen, mit Jod, mit Chinin, mit Jodeisen u. s. w., Liebig's condensirte Milch und ein Liebe-Liebig'sches Nahrungsmittel für Säuglinge. Diefs veranlafst mich zu der Erklärung, dafs ich mit J. P. Liebe in Dresden und mit anderen Fabrikanten ähnlicher Producte in keiner Art von Verbindung stehe, dafs ich ihre Präparate weder untersucht noch begutachtet habe, dafs ich weder der Erfinder eines Malzextractes bin, noch eine Vorschrift zur Darstelluug einer condensirten Milch gegeben habe, und dafs zuletzt J. P. Liebe und andere Fabrikanten meinen Namen mit ihren Fabrikaten eigenmächtig, ohne meine Erlaubnifs und selbstverständlich gegen meinen Willen in Verbindung gebracht haben.

Das einzige Präparat, welches mit meiner Erlaubnifs meinen Namen trägt, ist das in Fray-Bentos in Südamerika fabricirte Fleischextract; den Ursprung des Namens Liebig's Fleischextract habe ich vor 6 Jahren in diesen Annalen CXXXIII, 125) auseinandergesetzt; er ist an die Bedingung geknüpft, dafs die Fray-Bentos-Gesellschaft kein Extract in den Handel bringen dürfe, bevor dessen richtige Beschaffenheit und Güte von mir und Herrn Prof. Dr. M. von Pettenkofer durch eine genaue Untersuchung begutachtet worden ist; diese Bedingung wird auf das Gewissenhafteste eingehalten.

J. v. Liebig.

Berichtigungen.

Bd. CLVII, S. 295, Z. 4 v. u. statt *Aethylenhaloïdpropions.* lies *Aethylidenhaloïdpropions.*

S. 300, Z. 6 v. o. statt *und* lies *aus.*

S. 306 *statt*

CH^2OH			CH_2OH
CH^2			CH_2
O			CO
Ca			O
O		*lies*	Ca
CO			O
CH			CO
CH^2			CH
			CH_2

S. 314, Z. 2 v. o. statt *dihydacryls.* lies *dihydracryls.*

Ausgegeben den 19. April 1871.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CLVIII. Bandes zweites Heft.

Ueber den normalen Butylalkohol;

von *Ad. Lieben* und *A. Rossi* *).

Als Wurtz 1852 im Fuselöl den Butylalkohol entdeckte und als ein Jahr darauf noch die Entdeckung des Propylalkohols von Chancel und die des Caproylalkohols von Faget folgte, da glaubte man zu einer fast vollständigen Kenntnifs der wichtigen Klasse der Alkohole $C_nH_{2n+1}OH$ und mittelbar der zahlreichen Körper, die sich aus ihnen ableiten lassen, gelangt zu sein. Indessen mufste schon damals auffallen, dafs der Siedepunkt des Butylalkohols erheblich tiefer lag, als sich nach seiner Stellung in der Reihe erwarten liefs. Bei der ausgesprochenen Analogie der chemischen Eigenschaften des Butylalkohols mit denen des Aethyl- und Amylalkohols schien es jedoch gar keinem Zweifel zu unterliegen, dafs der neu entdeckte Körper derselben homologen Reihe angehörte, und diese Ueberzeugung war damals so eingewurzelt, dafs in manchen chemischen Handbüchern und Abhandlungen geradezu der von Wurtz gefundene Siedepunkt 109°, der sich mit der Stellung des Butylalkohols in

*) Eine kurze Mittheilung der hauptsächlichsten Resultate findet sich in den Compt. rend. LXVIII, 1561, Juni 1869.

der Reihe nicht vereinbaren liefs, durch einen besser stimmenden ersetzt wurde. Seit jener Zeit hat sich jedoch unsere Kenntnifs der Thatsachen, wie unser theoretischer Gesichtskreis beträchtlich erweitert.

Friedel *) zeigte, dafs Aceton mit nascirendem Wasserstoff einen Körper von der Zusammensetzung des Propylalkohols liefert, dessen Verschiedenheit von dem Gährungspropylalkohol er bald darauf nachwies **), während anderseits Kolbe die Constitution dieses Körpers als eines secundären Alkohols (zweifach-methylirten Methylalkohols) interpretirte. Bald darauf entdeckte Wurtz ***) das mit dem Amylalkohol isomere Amylenhydrat und eröffnete die Aussicht auf eine grofse Anzahl solcher neuer isomerer Alkohole, von denen wir hier noch besonders das Butylenhydrat nennen wollen, das von de Luynes †) aus Erythrit erhalten wurde. Wurtz betrachtete dieselben als eine besondere Klasse von Alkoholen, deren wesentliches Merkmal darin liegt, dafs sie eben so wie ihre Aether sich mit Leichtigkeit unter Abgabe von C_nH_{2n} zerlegen. Kolbe ††) trat dieser Ansicht entgegen, und an frühere theoretische Betrachtungen †††) über die mögliche Existenz von primären, secundären, tertiären Alkoholen anknüpfend, suchte er nachzuweisen, dafs das Amylenhydrat ein secundärer Alkohol sei. Dieser auf die Oxydation des Amylenhydrats und Betrachtungen über Siedepunkte gestützte Nachweis war jedoch kein strenger, erstens weil Kolbe das charakteristische

*) Compt. rend. LV, 53 (1862).

**) Bull. de la soc. chim. de Paris 1863, 247.

***) Compt. rend. LV, 370 (1862).

†) Compt. rend. LVI, 803 und Ann. chim. phys. [4] II, 385.

††) Diese Annalen CXXXII, 102.

†††) Daselbst CXIII, 307.

Keton mit gleich viel C als der Alkohol, nicht isolirt, sondern seine Gegenwart nur vermuthet hat, und zweitens, weil Wurtz *), der wenig früher als Kolbe gleichfalls die Oxydation des Amylenhydrats untersucht hatte, nachwies, dafs Amylen dieselben Oxydationsproducte liefert. Es war also immer noch möglich, wie diefs aufser Wurtz unter anderem auch Kekulé that, die Hydrate von C_nH_{2n} als eine besondere Klasse von Alkoholen anzusehen, die aufserhalb der von Kolbe aufgestellten Categorieen stehe.

Noch auf einem etwas anderen Wege als demjenigen, auf dem Kolbe zur Prognose isomerer Alkohole gelangt war, mufste man zu ungefähr demselben Resultat geführt werden. Von den Ideen der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs und der gegenseitigen Bindung der Atome ausgehend, welchen namentlich Kekulé eine so breite Bahn in der Wissenschaft gebrochen hat, mufste man nothwendig zur Erkenntnifs geführt werden, dafs es nur einen Methyl-, einen Aethylalkohol, zwei isomere Propyl-, vier isomere Butylalkohole u. s. w. geben kann, und gelangte dazu, ihre Constitution theoretisch zu entwickeln. Trotz scheinbarer Uebereinstimmung sind jedoch diese Ideen und das Resultat, zu dem sie führen, nicht gleich mit den von Kolbe gegebenen. Die Zahl der Isomerieen, die Kolbe als möglich annimmt, ist beträchtlich gröfser als diejenige, welche man aus den letzteren Vorstellungen, die von der Mehrzahl der Chemiker heute angenommen sind, ableitet **), und man darf daher hoffen, dafs

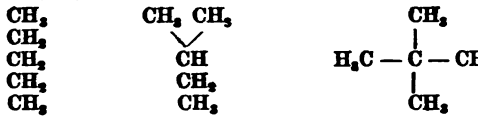
*) Compt. rend. LVIII, 971.

**) Um diesen Unterschied, der nicht immer gehörig gewürdigt wird, klar zu machen, genügt es, ein Beispiel anzuführen, das wir einer neueren Abhandlung Kolbe's (über die chemische Constitution der organischen Kohlenwasserstoffe) entnehmen. Nach Kolbe giebt es nicht weniger als fünfzehn isomere C_6H_{18}, während nach unserer Ansicht, — wenn man nämlich von der Vierwerthigkeit des Kohlen-

das Experiment zwischen diesen widersprechenden Ansichten entscheiden wird.

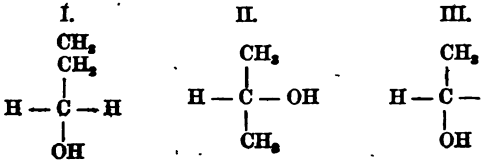
---

stoffs ausgeht, die vier Verwandtschaftseinheiten als gleichartig voraussetzt, ferner keinem der Kohlenstoffatome ein Stammradicals- oder wie immer geartetes Privilegium ertheilt, — offenbar nur drei isomere C_5H_{12} existiren können, nämlich :

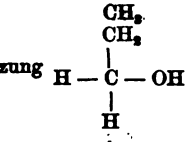


in welchen sämmtliche fünfzehn von Kolbe bereits enthalten sind.

Kekulé selbst hat manchmal die Grenzen überschritten, welche durch die angeführten Ansichten, an deren Begründung er einen so hervorragenden Antheil genommen hat, gezogen werden. So hat er z. B. die mögliche Existenz von drei (statt zwei) isomeren Propylalkoholen angedeutet (Bull. de la soc. chim. de Paris, N. S. III, 103), deren Verschiedenheit man etwa durch folgende Formeln ausdrücken könnte :



Es ist klar, dafs die Formeln II. und III. nur dann verschiedene Körper ausdrücken, wenn entweder die vier Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs nicht gleichartig sind, oder wenn man der relativen (uns völlig unbekannten) Lage der Atome im Raum einen Einfluſs zuerkennen will. In beiden Voraussetzungen würden sich übrigens die Isomeriefälle dann nicht nur auf die obigen drei beschränken. Beispielsweise könnte man im Sinne der zweiten Voraussetzung



von I. verschieden denken.

Unterschiede derart, wie der zuletzt angedeutete, bestehen vielleicht zwischen dem activen und inactiven normalen Propylalkohol.

Wir glauben jedoch, dafs es dem Fortschritt der Wissenschaft am Förderlichsten ist, vorläufig an der einfachsten Hypothese, —

Die wichtigste Aufgabe für den Forscher auf diesem Gebiet mufste darin liegen, den Isomerieen experimentell auf den Leib zu rücken, also neue Alkohole darzustellen, ihre Constitution mit Sorgfalt zu ermitteln, und dadurch einen sicheren Mafsstab zur Beurtheilung der verschiedenen schon erwähnten Hypothesen zu gewinnen, von denen keine den Charakter mathematischer Evidenz in sich trug. Nicht die Theorie, sondern das Experiment mufs darüber entscheiden, wie viele isomere Alkohole existiren, welche Constitution diese haben, und demnach weiter, welche Theorie die richtige ist.

Als einen wichtigen Beitrag zur Lösung dieser Frage dürfen wir die Arbeit von Butlerow *) über den tertiären Butylalkohol anführen, den er durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Kohlenoxychlorür oder auf Chloracetyl darstellte. Mit Hülfe derselben Methode stellte er, sowie auch Popoff, später noch andere tertiäre Alkohole dar.

Einer von uns lehrte auf synthetischem Wege (durch Einführung von Aethyl statt Chlor in gechlorten Aether) den secundären Butylalkohol **) kennen, und wies nach, dafs dieser Körper mit dem Butylenhydrat von de Luynes, dessen Constitution bis dahin nicht experimentell festgestellt war (aufser in so weit diefs der Name andeutet), identisch ist. Es gewann dadurch an Wahrscheinlichkeit, wie dort näher

---

wobei man die vier Werthigkeiten des Kohlenstoffs als gleichartig annimmt und von einem Einfluss der räumlichen Stellung der Atome absieht, — festzuhalten und sie erst dann aufzugeben oder zu erweitern, wenn neue genau studirte Thatsachen ihre Unzulänglichkeit beweisen.

*) Bull. de la soc. chim. de Paris, N. S. II, 106.

**) Sitzungsberichte der Wiener Academie, Juli 1866; diese Annalen CXLI, 236 und CL, 87.

erörtert ist, dafs die sogenannten Hydrate von C_nH_{2n} keine besondere Klasse von Alkoholen bilden.

Von den vier isomeren Butylalkoholen, welche die Theorie vom vierwerthigen Kohlenstoff und von der Atomverkettung (in ihrer einfachsten Form angewandt) vorhersehen liefs, waren nunmehr drei bekannt und ihre Constitution war experimentell mit der Theorie in Uebereinstimmung gefunden worden. Um so gröfseres Interesse knüpfte sich an die Entdeckung des vierten, welcher der Theorie nach der normale primäre Butylalkohol (Propylcarbinol nach Kolbe's Nomenclatur) sein sollte. Dafs der Gährungsbutylalkohol nicht der normale sei, also auch nicht derselben homologen Reihe angehöre, wie der Aethyl- und Gährungspropylalkohol, war schon durch die früher erwähnte Anomalie des Siedepunktes wahrscheinlich; es wurde bewiesen durch den von Erlenmeyer *) gelieferten Nachweis, dafs der Gährungsbutylalkohol bei der Oxydation Isobuttersäure liefert. Es ist wahrscheinlich, dafs Schöyen **), als er Chlor auf Diäthyl wirken liefs und das erste Substitutionsproduct C_4H_9Cl in den entsprechenden Alkohol verwandelte, den normalen Butylalkohol in Händen hatte. Er hielt ihn damals für Gährungsbutylalkohol, beschreibt jedoch seine Eigenschaften nicht, da er nur sehr geringe Mengen und in unreinem Zustand erhalten zu haben scheint, und begnügte sich damit ihn zu oxydiren, wobei er Buttersäure erhielt.

Nun waren aufser den schon erwähnten Methoden, welche den secundären und tertiären Butylalkohol, die Acetonalkohole und die sogenannten Hydrate der C_nH_{2n} kennen gelehrt hatten, in den letzten Jahren noch andere Methoden angewandt worden, um zur Kenntnifs neuer Alkohole

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. V, 337.

**) Daselbst CXXX, 233.

zu gelangen. Pelouze und Cahours, ferner Schorlemmer stellten aus den gesättigten Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} durch Einführung von Cl, dann OH, statt H einige Alkohole dar; und Letzterer verlieh dieser Methode, indem er die Alkoholradicale in Anwendung brachte, einen synthetischen Charakter. Linnemann und Siersch bereiteten Methyläthyl und Isopropylalkohol, indem sie die nach Mendius aus den Cyanüren dargestellten Amine in Alkohole überführten.

Butlerow und Ossokin untersuchten die Einwirkung von Glycoljodhydrin auf Zinkmethyl und Zinkäthyl. Linnemann reducirte Essigsäure- und Propionsäureanhydrid mittelst Natriumamalgam zu Aethyl- und zu normalem Propylalkohol. Mittelst Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Glycerin wurde von Erlenmeyer Isopropylalkohol und in ähnlicher Weise von Erlenmeyer und Wanklyn aus Mannit und Melampyrin Hexylalkohol erhalten. Chapman, später Schorlemmer unterwarfen den durch Destillation aus ricinölsaurem Natron erhaltenen Alkohol erneuerter Untersuchung u. s. w.

Allein alle diese Arbeiten führten nicht zur Kenntnifs der normalen Alkohole mit einziger Ausnahme des normalen Propylalkohols, der auf angedeutete Weise einerseits von Schorlemmer *), anderseits von Linnemann **) erhalten wurde, während zugleich seine angezweifelte Existenz im Fuselöl durch neue Versuche von Fittig ***) in Gemeinschaft mit König und Scheffer und von Pierre und Puchot †) aufser Zweifel gestellt wurde.

---

*) Zeitschrift für Chemie 1868, 49.

**) Diese Annalen CXLVIII, 251.

***) Zeitschrift für Chemie 1868, 44.

†) Compt. rend. LXVI, 302.

Um nun die normalen Alkohole darzustellen, versuchten wir von den ihnen entsprechenden fetten Säuren auszugehen und sie zu Alkoholen zu reduciren. Schon 1851 hat Williamson gelegentlich der Entdeckung der gemischten Acetone die Vermuthung aufgestellt, dafs sich die Aldehyde wie die Acetone darstellen lassen dürften, indem man ein ameisensaures Salz gemengt mit dem Salz einer fetten Säure der Destillation unterwirft *). 1856 stellten unabhängig von einander einerseits Piria **) in der aromatischen, anderseits Ritter unter Limpricht's ***) Leitung in der fetten Reihe auf diese Weise Aldehyde dar. Wurtz †) und Friedel ††) zeigten 1862, dafs sich die Aldehyde durch nascirenden Wasserstoff in Alkohole verwandeln lassen. Die beiden Reactionen combinirend mufste man von den Säuren zu den Alkoholen von gleichem Kohlenstoffgehalt gelangen, und damit war eine alte, lang angestrebte Aufgabe in der Wissenschaft gelöst.

Wurtz†††) hat diese Methode benutzt, um Valeriansäure in Valeral und dieses in Amylalkohol überzuführen, und einer von uns *) hat, lediglich um die chemische Natur der aus Cyanamyl bereiteten Capronsäure festzustellen, dieselbe in Capronaldehyd und Alkohol verwandelt. Merkwürdigerweise jedoch wurde der offen daliegende Weg zur Synthese der Alkohole bis 1867 sonst nicht betreten. Vielleicht wurden Versuche angestellt, die kein günstiges Resultat ergeben hatten. In der That war selbst die Gewinnung des Propionaldehyds aus Propionsäure durch die angeführten Ritter-

*) Ann. chim. phys. [3] XL, 110.
**) Nuovo Cimento III, 126.
***) Diese Annalen XCVII, 368.
†) Compt. rend. LIV, 915, auch 280.
††) Compt. rend. LV, 53.
†††) Ann. chim. phys. [4] II, 441.
*) Diese Annalen CXXXIII, 176.

schen Versuche nicht sicher festgestellt, und Limpricht schliefst seine Abhandlung mit der Bemerkung, dafs diese Methode zur Darstellung der Aldehyde wegen der gleichzeitig reichlich auftretenden brenzlichen Producte wohl selten vortheilhaft sein dürfte. Die Allgemeinheit und practische Anwendbarkeit der Methode schienen aber vollends widerlegt zu werden, als Siersch *) 1867 durch in ziemlich grofsem Mafsstab ausgeführte Versuche den Nachweis lieferte, dafs durch trockene Destillation eines Gemenges von propionsaurem und ameisensaurem Kalk kein Propionaldehyd erhalten wird. Wir hatten eine leise Ahnung von der Ursache des Mifslingens dieser Versuche, und glaubten daher nicht den Schlufs daraus ziehen zu müssen, zu dem Siersch und Linnemann gelangten, dafs nämlich die besprochene Methode zur Gewinnung der Aldehyde und Alkohole gänzlich unbrauchbar sei. Immerhin aber, selbst wenn es gelang, aus den Säuren die Aldehyde und Alkohole darzustellen, blieb noch die wichtige Frage zu entscheiden, ob im Laufe dieser Reactionen keine Umlagerung der Atome eintritt, ob also von normalen Säuren ausgehend die entsprechenden normalen Alkohole oder ob isomere erhalten werden. Daran knüpfte sich natürlich noch die zweite Frage, ob die bisher als normal betrachteten fetten Säuren wirklich alle derselben homologen Reihe angehören, oder ob einzelne von ihnen Glieder parallel laufender isomerer Reihen sind.

Darstellung des Butyraldehyds.

Um den normalen Butyraldehyd, der uns zur Darstellung des Alkohols dienen sollte, zu gewinnen, mufsten wir ein Gemenge von buttersaurem und ameisensaurem Kalk der Destillation unterwerfen, daher zunächst uns reinen butter-

*) Diese Annalen CXLII, 115.

sauren Kalk verschaffen. Die Buttersäure, wie wir sie selbst durch Gährung bereitet haben, und auch diejenige, die als reine Buttersäure bezogen wird, ist ein unreines Product. Durch fractionirte Destillation kann man sie annähernd, doch nicht vollständig von den niedriger und höher siedenden Säuren, die sie stets begleiten, befreien. Man thut am Besten die Fraction 155 bis 165°, oder bei noch sorgfältigerer Arbeit 159 bis 164°, in Wasser zu lösen, von dem unlöslichen Oel (höhere Säure), falls noch welches zugegen sein sollte, zu trennen und dann durch Sättigen mit Kalkmilch in das Kalksalz zu verwandeln. Beim Abdampfen der Lösung scheidet sich der buttersaure Kalk, der in heifsem Wasser minder löslich ist als in kaltem und aufserdem auch die Eigenschaft hat von Wasser wenig benetzt zu werden, wie Schaum an der Oberfläche ab und kann abgeschöpft werden. Man fährt mit dem Concentriren und Abschöpfen je nach dem Grade der Reinheit der angewandten Buttersäure mehr oder minder lang fort; die letzten Mutterlaugen geben in der Regel kein reines Product mehr. Auch wenn es sich um Darstellung reiner Buttersäure handelt, dürfte es zweckmäfsig sein, den angegebenen Weg einzuschlagen und dieselbe aus dem gereinigten Kalksalz abzuscheiden. Der Siedepunkt einer so gereinigten Gährungsbuttersäure wurde in übereinstimmenden Beobachtungen, wobei einmal die ganze Thermometercolonne im Dampf war, ein andermal die Correction nach Kopp für den herausragenden Quecksilberfaden 3° betrug, bei 163,2° unter dem auf 0° reducirten Druck 748,7 MM. gefunden. (Diese Angabe ist für Verschiebung der Fundamentalpunkte und für Calibration des Thermometers corrigirt.)

Für unsere Zwecke wurde der wohl ausgepreſste, lufttrockene und wenigstens sehr annähernd reine buttersaure Kalk mit dem gleichen Gewicht ameisensaurem Kalk im Mörser innig gemengt, das Gemenge bei circa 100° getrocknet und

darauf in kleinen Portionen zu 10 Grm. aus kleinen Glasretorten, die von unten und von den Seiten mit glühenden Kohlen erhitzt wurden, der trockenen Destillation unterworfen. Dabei entwickelten sich Gase zugleich mit Dämpfen, die mittelst Kühlers und eines durch Kältemischung gekühlten Recipienten verdichtet wurden; die Masse schmilzt, doch nicht vollständig, und zuletzt, d. h. nach beiläufig 20 Minuten langem Erhitzen, bleibt kohlensaurer Kalk als zusammengebackenes weifses Pulver in der Retorte zurück. Wir haben für jede Darstellung von Butylalkohol stets mehrere 100 Grm., im Ganzen im Laufe dieser und der folgenden Untersuchungen einige Kilogramme buttersauren Kalk in dieser Weise verarbeitet.

Das condensirte Product ist eine bräunliche Flüssigkeit von erstickendem aldehydartigem, doch zugleich etwas empyreumatischem Geruch; meist findet man auch eine kleine untere Schicht von Wasser, da es nicht leicht ist gröfsere Mengen des Kalksalzes vollständig zu trocknen. Das Product, welches etwa das halbe Gewicht von dem angewandten Calciumbutyrat zu haben pflegt, wurde entweder noch feucht, oder nach vorhergehender Trocknung mit Chlorcalcium, der fractionirten Destillation unterworfen, wobei der Siedepunkt von 50 bis 200° stieg. Was nach wiederholten Destillationen zwischen 70 und 80° übergeht, ist annähernd reiner Butyraldehyd.

Im Ganzen beträgt die Menge des Butyraldehyds beiläufig die Hälfte des Rohproducts; die andere Hälfte besteht zum kleinen Theil aus Aldehyden, besonders den niedriger siedenden, zum gröfseren Theil aus über 130° siedenden Substanzen, die keine Aldehyde sind und vorläufig nicht näher untersucht wurden. Wir haben uns überzeugt, dafs die Menge der den Butyraldehyd begleitenden Aldehyde in dem Mafse abnimmt, als gröfsere Sorgfalt auf Reinigung des buttersauren Kalks verwendet wird, und wir stehen daher

nicht an, ihr Auftreten auf die Verunreinigungen der angewandten Buttersäure zurückzuführen. Dafs gleichwohl, wenn man in der beschriebenen Weise arbeitet, auch bei Anwendung von reinem Butyrat eine niedriger siedende Substanz (nämlich *Formaldehyd*) sich stets, wenn auch nur in kleiner Menge neben Butyraldehyd findet, wird noch später besprochen werden. Die Angaben Michaelson's*), dafs bei trockener Destillation eines Gemenges von buttersaurem mit ameisensaurem Kalk Propionaldehyd neben Butyraldehyd erhalten wird, halten wir für nicht richtig, und vermuthen, dafs eine Verunreinigung der von ihm angewandten Buttersäure mit Propionsäure **) Veranlassung des Irrthums gewesen sei. Auch die grofse Mannigfaltigkeit der Producte, die nach den vorliegenden Angaben erhalten wird, wenn man buttersauren Kalk für sich der trockenen Destillation unterwirft, möchte vielleicht wenigstens theilweise auf Unreinheit der angewandten Buttersäure zurückzuführen sein. Darüber sind Versuche im Zug.

Der normale Butyraldehyd besitzt den charakteristischen, durchdringenden, etwas zum Husten reizenden Aldehydgeruch, reducirt Silberoxyd und erfordert beiläufig 27 Theile Wasser zur Lösung. Er siedet bei circa 75°. Wir haben, da unsere Bemühungen lediglich auf Gewinnung des Alkohols gerichtet waren, auf die Reindarstellung des Butyraldehyds keine besondere Sorgfalt verwendet. Statt diesen vollkommen zu reinigen, ist es leichter und viel zweckmäfsiger, die Reinigung und scharfe Trennung lieber erst nach der Um-

*) Compt. rend. LIX, 388.

**) Wir haben uns überzeugt, dafs rohe Gährungsbuttersäure ziemlich erhebliche Mengen Propionsäure und Essigsäure enthält; die vollständige Trennung der Propionsäure von der Buttersäure ist nicht ganz leicht zu erreichen.

wandlung des Aldehyds in Alkohol vorzunehmen. Die schärfste Trennung von allen Nebenproducten wird erzielt, wenn man den aus Aldehyd bereiteten Alkohol in Jodür oder Bromür verwandelt und von dem reinen Jodür ausgehend dann die verschiedenen Butylpräparate darstellt.

Die Anwendung des Bisulfits zur Reinigung des Butyraldehyds haben wir gänzlich ausgeschlossen, und zwar aus zwei Gründen : erstens weil sie zwecklos ist, da auf diese Weise eine Trennung von den begleitenden (namentlich bei Anwendung nicht ganz reinen Butyrats) Aldehyden nicht erzielt, anderseits aber die Trennung von den höher siedenden empyreumatischen Producten ohnehin sehr leicht durch fractionirte Destillation erreicht wird; zweitens weil man dadurch in Gefahr kommt, das Product theilweise, eventuell ganz zu verlieren. Wir können uns vorläufig nicht mit Bestimmtheit darüber aussprechen, ob das Bisulfit, oder was wir für wahrscheinlicher halten, die zur Abscheidung des Aldehyds aus der krystallinischen Verbindung gewöhnlich angewandten Mittel an der Veränderung, die der Aldehyd bei solcher Behandlung erleidet und wobei sich höher siedende Substanzen bilden, schuld sind. Gewifs ist es, dafs das Natriumbisulfit zur Reinigung vieler Acetone, sowie des Bittermandelöls, des Valerals u. s. w. brauchbar ist; hingegen scheint es zweckmäfsiger, bei den normalen Aldehyden seine Anwendung zu vermeiden. Wir halten es für sehr wahrscheinlich, dafs die Behandlung des rohen Aldehyds mit Bisulfit die Ursache des totalen Mifslingens der Versuche von Siersch ist. Letztere Versuche beziehen sich allerdings nicht auf Butyr-, sondern auf Propionaldehyd. Allein die beiden Aldehyde scheinen in dieser Beziehung ein ganz gleiches Verhalten zu zeigen, und die Methode, die uns bei Darstellung des Butyraldehyds und Butylalkohols

zum Ziele geführt hat, ist genau eben so brauchbar für Gewinnung des Propionaldehyds und Propylalkohols.

Butylalkohol.

Zur Umwandlung des Butyraldehyds in Alkohol wird er in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam behandelt, indem man dafür sorgt, dafs die Flüssigkeit niemals alkalische Reaction annehme. Wenn man die Trennung des Butyraldehyds durch fractionirte Destillation nicht weit getrieben hat, so ist es zweckmäfsig, aufser der zwischen 70 und 80° destillirenden Fraction des Rohaldehyds, die fast ganz aus Butyraldehyd besteht, auch noch die angrenzenden höher und niedriger siedenden Fractionen der gleichen Behandlung zu unterwerfen, da man in diesem Falle noch erhebliche Mengen Butylalkohol aus ihnen gewinnen kann. Da das Arbeiten mit kleinen Mengen vortheilhaft scheint, so haben wir je 10 Grm. Butyraldehyd mit 250 Grm. Wasser, welche zur Lösung nahezu, doch nicht ganz ausreichen, versetzt und successive in Portionen von 100 Grm. 700 Grm. einprocentiges Natriumamalgam (die Theorie fordert 6,4 Grm. Natrium) eingetragen; zugleich mit jeder Portion Natriumamalgam wurde die äquivalente Menge Schwefelsäure zugesetzt. Die Reaction der Flüssigkeit war stets schwach sauer. Nach beendeter Einwirkung wurde abdestillirt, lediglich nur um das schwefelsaure Natron zu beseitigen, und das Destillat wieder wie oben portionenweise mit 300 bis 400 Grm. Natriumamalgam und der äquivalenten Menge Schwefelsäure behandelt. Dann wurde wieder abdestillirt und die Producte verschiedener Operationen vereinigt, um gemeinsam weiter verarbeitet zu werden. Zunächst wird ein in Wasser unlösliches Oel, das in der beschriebenen Operation immer entsteht, mittelst Filtration durch ein feuchtes Filter entfernt, und dann aus der klaren wässerigen Lösung durch eine Reihe von Destillationen

der Butylalkohol, der vorzugsweise in der ersten Destillatsfraction enthalten ist, abgeschieden.

Das erwähnte unlösliche Oel bildet sich stets nur in kleiner Menge. Es kommt gegen 180° ins Sieden, und dürfte seiner chemischen Natur nach mit dem Pinakon und dem Hydrobenzoïn zusammenzustellen sein.

Der Butylalkohol, dessen vollständige Abscheidung aus der wässerigen Lösung durch Zusatz von kohlensaurem Kali zu den successive erhaltenen ersten Destillatsfractionen erleichtert wird, ist eine wasserhelle und mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit. 100 Grm. Butyraldehyd gaben in verschiedenen Bereitungen 80 bis 90 Grm. rohen feuchten Butylalkohol. Derselbe wurde durch geschmolzenes kohlensaures Kali so viel als möglich getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Bei weitem das Meiste geht zwischen 110 und 120° über, und leicht gelingt es, aus der zwischen 113 und 117° destillirenden Fraction reinen Butylalkohol zu isoliren. Schwierig ist es nur, dem Butylalkohol die letzten Antheile Wasser zu entziehen *). Durch Digestion

*) Der Schwierigkeit, die Alkohole vollkommen zu trocknen, bin ich im Laufe meiner Untersuchungen über diese Körper wiederholt begegnet. Geschmolzenes kohlensaures Kalium und wasserfreies schwefelsaures Kupfer reichen für diesen Zweck nicht aus. Letzteres blieb bei dreitägiger Berührung mit einer Probe von 2 pC. Wasser enthaltendem normalem Butylalkohol auch im Aussehen ganz unverändert. Kalk und Baryt wirken besser. Doch kommt man, wenn es sich um Darstellung wasserfreier Alkohole handelt, durch einmalige Digestion selbst mit erheblichen Mengen von Kalk, Baryt oder auch Natrium in der Regel nicht zum Ziel. Rücksichtlich des Natriums ist schon mehrfach und besonders von Chapman hervorgehoben worden, dafs es seine Einwirkung auf wasserhaltigen Alkohol keineswegs allein auf das Wasser beschränkt, und dafs, wenn man solchen Alkohol über eine Menge Natrium destillirt, die mehr als ausreichend ist, um alles Wasser in Aetznatron zu verwandeln, der übergehende Alkohol Wasser

mit Kalk oder Baryt, dann durch wiederholte Destillation über Natrium wird diefs am Besten erreicht. Die Zusammen-

---

enthält und Natriumalkoholat im Rückstand bleibt. Diese Beobachtung ist ganz richtig und hat sich auch mir im Laufe meiner Arbeiten über Alkohole wiederholt aufgedrängt. Den Schlufs aber, den Chapman daraus zieht, dafs das Natrium deshalb zum Trocknen der Alkohole unbrauchbar sei, kann ich nicht bestätigen. Im Gegentheil scheint mir die wiederholte Destillation über Natrium die empfehlenswertheste Methode zu sein, um die letzten Antheile Wasser einem Alkohol zu entziehen. Nach meinen Erfahrungen geht die Einwirkung des Natriums auf einen etwas Wasser enthaltenden Alkohol in der Weise vor sich, dafs eine Theilung stattfindet. Es bildet sich zugleich Aetznatron und ein Natriumalkoholat, und bei der Destillation geht Alkohol über, der zwar noch Wasser, aber weniger als vorher enthält. Behandelt man das Destillat wieder mit Natrium, so tritt wieder eine Theilung seiner Einwirkung zwischen Alkohol und Wasser, wenn auch diefsmal in anderem Verhältnifs, ein, und es geht bei der Destillation ein noch wasserärmerer Alkohol über. Indem man so fortfährt, kann man sich der Gewinnung wasserfreien Alkohols unbegrenzt nähern. Dabei ist es einleuchtend, dafs keineswegs derselbe Erfolg erzielt wird, wenn man eine gewisse Menge Natrium, die weitaus gröfser ist als die aus dem Wassergehalt berechnete, auf einmal zur Wirkung bringt, oder wenn man sie successive in drei oder vier Portionen anwendet, indem nach jeder Behandlung abdestillirt wird. Im ersten Falle ist der Erfolg bei weitem ungünstiger. In der That ist es bekannt, dafs wenn man Aetzkali oder Natron in absolutem Alkohol löst, sich Alkoholat und Wasser bilden, während ein Theil des Aetznatrons sich wohl unverändert löst. Die Destillationen zwischen den successiven Behandlungen mit Natrium haben nun den Zweck, das neben dem Alkoholat entstandene Aetznatron zu eliminiren und dadurch seine Rückwirkung auf den immer concentrirter werdenden, zuletzt fast vollkommen wasserfreien Alkohol unmöglich zu machen.

Auf jede Behandlung mit Natrium lasse ich meist noch eine Digestion bei einer etwas unter der Siedehitze des Alkohols liegenden Temperatur folgen. Bei der dann folgenden Destillation ist es nothwendig, im Oelbade hoch über den Siedepunkt des Alkohols zu erhitzen, bis eben nichts mehr übergeht. Der aus Natriumalkoholat nebst etwas Aetznatron bestehende voluminöse Rückstand bleibt dabei ganz weifs und färbt sich erst beim

setzung eines so bereiteten Productes ergiebt sich aus den folgenden Analysen, die zur Formel $C_4H_{10}O$ führen :

I. 0,3918 Grm. gaben 0,9245 Kohlensäure und 0,473 Wasser.

II. 0,4099 Grm. einer anderen Bereitung gaben 0,9663 Kohlensäure und 0,4993 Wasser.

III. 0,461 Grm. derselben Bereitung wie in II., aber nach nochmaliger Behandlung mit Natrium gaben 1,0938 Kohlensäure und 0,5533 Wasser.

In 100 Theilen :

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	$C_4H_{10}O$
Kohlenstoff	64,35	64,3	64,71	64,86
Wasserstoff	13,41	13,53	13,33	13,51
Sauerstoff	—	—	—	21,63.

Die unter I. und II. analysirten Producte enthielten ohne Zweifel noch eine Spur Feuchtigkeit. — Die Bestimmung der Dampfdichte nach Dumas' Methode gab folgende Resultate :

Temperatur bei der ersten Wägung	= 16°;
Temperatur beim Zuschmelzen	= 167°;
Barometer	= 739,3 MM.;
Gewichtsüberschufs des Ballons	= 0,1522 Grm.
Rauminhalt des Ballons	= 171,5 CC.
Luftblase	= 0,5 CC.

Gefundene Dampfdichte = 2,65. Die Theorie verlangt 2,56.

Der normale Butylalkohol ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die einen dem des Gährungsbutylalkohols ähnlichen, doch etwas schwächeren und geistigeren Geruch besitzt. Er ist mit Wasser nicht mischbar und erfordert, ähnlich wie der normale Butyraldehyd, einen erheblichen Ueberschufs, von Wasser um sich darin zu lösen. Dagegen löst er sich in concentrirter

---

Erkalten bräunlich. Durch Destillation mit Wasser gewinnt man leicht den Alkohol daraus wieder, der also nicht verloren geht.

Die vorstehenden Bemerkungen über Trocknen von Alkoholen mittelst Natrium dürften, soweit ich aus meinen Erfahrungen schliefsen kann, in gleicher Weise für alle Alkohole gelten.

Lieben.

wässeriger Salzsäure und Bromwasserstoffsäure. Den Siedepunkt*) fanden wir in wiederholten übereinstimmenden Beob-

*) Auf Bestimmung der Siedepunkte wurde bei der grofsen Wichtigkeit gerade dieser Daten für Unterscheidung isomerer, parallelen Reihen angehörender Körper besondere Sorgfalt verwendet. Sämmtliche Bestimmungen in dieser wie in den folgenden Abhandlungen über normale Valeriansäure und Amylalkohol wurden von demselben Beobachter und mit demselben Thermometer ausgeführt. Dasselbe, von Fastré ainé in Paris verfertigt, ist calibrirt und erwies sich bei einer zur Controle vorgenommenen Calibrirung mittelst Absprengung eines Quecksilberfadens als richtig. Es besitzt ein sehr kleines cylindrisches Reservoir, wodurch es rasch die Temperatur annimmt und auch bei Destillation kleiner Flüssigkeitsmengen richtige Angaben macht. Der Quecksilberfaden ist dem entsprechend sehr dünn. Die Theilung, welche von — 8° bis 200° reicht, ist sehr schön und scharf, und da die Länge eines Grads etwas über 1 MM. beträgt, so lassen sich Zehntelgrade abschätzen. Es zeigt den Eispunkt bei 0,7 bis 0,8° statt bei 0° und giebt im Dampf von siedendem Wasser, bei auf 0° reducirtem Barometerstand 734,5 MM., 99,8° an, während es 99,05° zeigen sollte. Wegen Verschiebung der Fundamentalpunkte müssen daher von allen Angaben des Thermometers 0,75° abgezogen werden, was bei den oben mitgetheilten Siedepunkten stets geschehen ist. Die Bestimmung der Fundamentalpunkte wurde im Laufe der Untersuchungen von Zeit zu Zeit wiederholt und gab stets das gleiche Resultat.

Bei den Siedepunktsbestimmungen befand sich das Thermometergefäfs im Dampf. Wenn es anging, haben wir es immer vorgezogen, auch den ganzen Quecksilberfaden oder doch ein möglichst grofses Stück davon von den Dämpfen der siedenden Flüssigkeit umspülen zu lassen, um die Correction zu vermeiden oder sie wenigstens gering zu machen. Ihr Werth ist stets besonders angegeben.

Schliefslich braucht für Alle, die in solchen Bestimmungen Erfahrung haben, kaum noch erwähnt zu werden, dafs sämmtliche Siedepunktsbestimmungen, wenn wir auch Zehntelgrade als Resultat der Ablesung oder der Correction angegeben haben, doch keineswegs auf Zehntelgrade sicher sind.

Wo nur beiläufige Temperaturangaben gemacht sind, sind darunter die unmittelbaren Anzeigen des Thermometers ohne jegliche Correction zu verstehen.

achtungen bei 116° unter dem auf 0° reducirten Druck 740 MM. Dabei betrug die Correction für den herausragenden Quecksilberfaden nach Kopp 1,1°.

Für das specifische Gewicht des normalen Butylalkohols bezogen auf Wasser von gleichen Temperaturen wurde gefunden :

Temperatur	0°	20°	40°	99,1° *).
Spec. Gew.	0,8242	0,8108	0,7998	0,7734.

Diese Resultate wurden später durch Bestimmungen controlirt, die mit einem Product vorgenommen wurden, dessen Reinheit noch gröfsere Garantieen bot. Der in obiger Weise dargestellte rohe Butylalkohol wurde nämlich in Jodür verwandelt, aus dem reinen analysirten Jodür Butylacetat bereitet und aus dem reinen analysirten Acetat durch Verseifung mit concentrirter Kalilauge in zugeschmolzenen Röhren wieder Butylalkohol gewonnen. Dieser Alkohol war, nachdem er durch Behandlung mit geschmolzenem kohlensaurem Kali, dann durch successive Destillation über Kalk und kleine Mengen Natrium von Wasser befreit worden war, vollkommen rein, wie sich schon aus seiner Bereitung ergiebt und durch nachstehende Analyse bestätigt wird.

0,3253 Grm. gaben 0,772 Kohlensäure und 0,3992 Wasser.

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	64,72	64,86
Wasserstoff	13,63	13,51
Sauerstoff	—	21,63.

Für das specifische Gewicht eben dieses Butylalkohols, bezogen auf Wasser von gleichen Temperaturen, wurde gefunden :

---

*) Die Bestimmung wurde im Dampf von siedendem Wasser ausgeführt bei auf 0° reducirtem Barometerstand 736,4 MM.

Temperatur	0°	20°	40°	98,7° *)	98,9° *).
Spec. Gew.	0,8239	0,8105	0,7994	0,7738	0,7735.

Diese Zahlen stimmen in vollkommen befriedigender Weise mit den früher gefundenen überein. So sehr geringfügig übrigens die Unterschiede sind, finden sie doch alle in derselben Richtung statt, wodurch eine kleine Verschiedenheit des Präparats wahrscheinlich gemacht wird.

Natrium wirkt auf den normalen Butylalkohol wie auf alle anderen Alkohole unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung glänzender Krystallnadeln von Natriumbutylat ein. Das im Oelbad gegen 240° (Oeltemperatur) erhitzte, bemerkenswerth stabile Natriumbutylat scheint der Formel $NaOC_4H_9$ zu entsprechen. Ob das aus überschüssigem Butylalkohol krystallisirte Butylat dieselbe Zusammensetzung hat, oder, wie es wahrscheinlich ist, mehr Alkohol enthält, wurde nicht durch Versuche festgestellt.

Die wässerige Lösung des normalen Butylalkohols erwärmt und mit Jod und Kali versetzt liefert Jodoform.

Oxydation des normalen Butylalkohols. — Dieselbe wurde mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure genau in der Weise ausgeführt, wie es einer von uns gelegentlich des secundären Butylalkohols beschrieben hat **), worauf wir für alle Details verweisen.

In einer Operation, die lediglich zur Darstellung des Butyraldehyds bestimmt war, wurde in der That dieser Körper erhalten. Er wurde mit Natriumbisulfit verbunden und durch kohlensaures Kali wieder aus der Verbindung abgeschieden. Dabei schien er jedoch eine wesentliche Verände-

---

*) Bei den beiden letzten Bestimmungen befand sich das Densimeter im Dampf von siedendem Wasser bei dem auf 0° reducirten Barometerstand 725 und 729,6 MM.

**) Diese Annalen CL, 115 u. 118.

rung erfahren zu haben. Neben kleinen Mengen unveränderten Aldehyds waren höher siedende Substanzen erhalten worden, die sowohl mit Chlorcalcium als mit kohlensaurem Kalium Verbindungen eingehen zu können scheinen. Da diese Versuche nur mit kleinen Mengen angestellt worden waren, so war nicht daran zu denken, die hier entstandenen Körper zu trennen und zu studiren. Es schien uns jedoch interessant, dieselben weiter zu oxydiren, um zu sehen, ob höhere Säuren als Buttersäure dadurch erhalten werden, wie man diefs von Condensationsproducten des Butyraldehyds für möglich halten konnte. Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dafs die durch Veränderung des Butyraldehyds entstandenen Substanzen, ähnlich wie bei Darstellung von Säure aus Butylalkohol, mit wässeriger Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure in Röhren eingeschmolzen und auf 85° erhitzt wurden. Die Oxydation ging langsamer von statten als bei Butylalkohol. Das Resultat der schliefslich mit den Silbersalzen vorgenommenen Analysen war, dafs sich hauptsächlich nur Buttersäure und keine höhere Säure gebildet hat. Es wäre voreilig, daraus zu schliefsen, dafs die der Oxydation unterworfenen Substanzen keine längeren als aus 4 C gebildeten Kohlenstoffketten enthalten können, wohl aber folgt daraus, dafs sie noch in naher Beziehung zum Butyraldehyd stehen, aus dem sie hervorgegangen sind.

Bei der Oxydation des Butylalkohols war übrigens neben dem Aldehyd in derselben Operation auch Säure erhalten worden. Dieselbe wurde nach vorgängiger Trennung von allen anderen Producten zur Hälfte mit Kali neutralisirt und dann abdestillirt. Die destillirte freie Säure und andererseits die in dem rückständigen Kalisalz enthaltene Säure wurden in Silbersalze übergeführt und diese analysirt.

0,4447 Grm. des aus der destillirten Säure bereiteten Silbersalzes, erst im Vacuum dann bei 100° getrocknet, hinterliefsen bei

sehr langsamem Erhitzen und schliefslichem Glühen 0,248 Silber, entsprechend 55,77 pC.

0,2222 Grm. des Silbersalzes, das mit der Säure des Kalisalzes bereitet worden war, gaben, eben so behandelt, 0,1239, entsprechend 55,76 pC. Silber.

Die Uebereinstimmung der mit den zwei Säurefractionen angestellten Analysen beweist, dafs die Oxydation des normalen Butylalkohols nur eine einzige Säure geliefert hat, und diese ist *Buttersäure*. Buttersaures Silber enthält nämlich 55,38 pC. Silber. Die kleine Abweichung der Analysen vom theoretischen Silbergehalt kommt von Spuren von Kohle her, die beim metallischen Silber zurückgeblieben waren und die sichtbar wurden, als das Silber in Salpetersäure gelöst wurde. Um endlich zu beweisen, dafs die durch Oxydation des hier beschriebenen Butylalkohols erhaltene Säure Gährungsbuttersäure und nicht Isobuttersäure ist, wurde dieselbe in das Kalksalz übergeführt. Die bei gewöhnlicher Temperatur bereitete gesättigte Lösung desselben erstarrte zu einem Krystallbrei, als sie auf 80° erhitzt wurde; ein Verhalten, das bekanntlich für die Gährungsbuttersäure charakteristisch ist.

Gelegentlich der Darstellung des Butyraldehyds mittelst buttersauren und ameisensauren Kalks wurde erwähnt, dafs man aufser den empyreumatischen Substanzen neben dem Butyraldehyd noch andere Aldehyde und zwar namentlich solche von niedrigerem Siedepunkt erhält. Aldehyde von höherem Siedepunkt als Butyraldehyd finden sich höchstens spurweise, was wohl daher kommt, dafs es leichter ist, die Buttersäure von den begleitenden höheren, als von den niedrigeren Säuren zu befreien. Wie schon oben bemerkt, ist die Menge der unter 70° siedenden Producte nur dann etwas erheblich, wenn die angewandte Buttersäure keiner sorgfältigen Reinigung unterworfen worden ist. Werden diese

Producte eben so wie Butyraldehyd mit nascirendem Wasserstoff behandelt, so verwandeln sie sich in Alkohole von niedrigerem Siedepunkt, als der normale Butylalkohol. Die mit diesen Alkoholen vorgenommenen Analysen machten die Gegenwart von Aethyl- und von Propylalkohol wahrscheinlich; doch bei der Schwierigkeit, die einzelnen Alkohole vollständig von einander zu trennen und von Wasser zu befreien, gelangten wir nicht zu zuverlässigen Resultaten, besonders da die Menge dieser Nebenproducte in unseren Versuchen nur gering war. Man kommt eher zum Ziele, wenn man die Alkohole durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure oder mit Jod und amorphem Phosphor in Jodüre verwandelt und diese der fractionirten Destillation unterwirft. Die Gegenwart des Jodäthyls wurde sehr wahrscheinlich gemacht. Am Leichtesten ist es immer, die Natur des flüchtigsten Productes festzustellen, während bei den Zwischenproducten Zweifel möglich sind, ob sie bestimmte Körper oder Gemenge darstellen. Bei einer Partie aus den flüchtigeren Alkoholen dargestellter Jodüre wurde für die flüchtigste Fraction ein noch unter dem des Jodäthyls liegender Siedepunkt beobachtet. Die folgende Analyse, die mit dieser unter 60° siedenden Fraction angestellt wurde, ist daher von einigem Interesse.

0,232 Grm. gaben 0,0915 Kohlensäure und 0,0555 Wasser.

Diese Zahlen lassen, eben so wie auch der Siedepunkt, auf die Gegenwart von Jodmethyl schliefsen :

	Gefunden	CH_3J	C_2H_5J
Kohlenstoff	10,76	8,45	15,38
Wasserstoff	2,66	2,11	3,20
Jod	—	89,44	81,42
		100,00	100,00.

Die Gegenwart von Jodmethyl in diesen Jodüren weist auf die von *Methylalkohol* unter den Alkoholen hin. Für den Methylalkohol ist aber unter den vorliegenden Umständen kaum ein anderer Ursprung denkbar, als aus *Formaldehyd*,

das in kleiner Menge neben dem Butyraldehyd bei der trockenen Destillation des buttersauren und ameisensauren Kalks entstanden sein müfste. Es erscheint diefs um so eher wahrscheinlich, als wir gleiche Mengen von buttersaurem und ameisensaurem Kalk, somit einen relativen Ueberschufs des letzteren angewandt hatten. Der überschüssige ameisensaure Kalk hat bei der trockenen Destillation Formaldehyd geliefert. Ueber die Richtigkeit dieser Interpretation sollen spätere Versuche entscheiden *). Sie würde durch die Anwesenheit des Formaldehyds erklären, dafs, wie weiter oben bemerkt worden ist, bei fractionirter Destillation des Rohaldehyds kleine Mengen unter 70° übergehen, auch dann, wenn reines Calciumbutyrat zur Bereitung angewandt wurde.

Butylchlorür.

Zur Darstellung des Chlorürs wurde der Butylalkohol (der für diesen Zweck natürlich nicht erst vollkommen gereinigt noch getrocknet zu sein braucht) mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure gesättigt, während er durch Kältemischung gekühlt wurde. Er absorbirt an HCl circa $^2/_3$ vom eigenen Gewicht. Wenn er rein und trocken ist, färbt er sich dabei nicht; im entgegengesetzten Falle tritt Bräunung ein. Der gesättigte Alkohol wurde dann meist mit Zusatz von etwas rauchender wässeriger Salzsäure, die sich mit dem Alkohol mischt, in zugeschmolzenen Glasröhren erst bei 70°, dann bei 100° so lange erhitzt, bis die homogene Flüssigkeit sich in zwei Schichten gespalten hatte, deren gegenseitiges

*) Seit den oben erwähnten, vor mehr als einem Jahr ausgeführten Versuchen haben wir diesen interessanten Punkt experimentell aufgeklärt und die obige Vermuthung bestätigt gefunden. Siehe Anzeiger der K. Academie der Wissenschaften zu Wien, Sitzung vom 19. Januar 1871.

Die betreffenden Versuche sind bereits im letzten Hefte dieser Annalen CLVIII, 107 veröffentlicht worden. *D. Red.*

Volumverhältnifs sich nicht mehr änderte. Die untere Schicht besteht aus Wasser, das Chlorwasserstoffsäure gelöst hält; die obere Schicht ist Chlorbutyl. Das Product wird nun zuerst mit rauchender Salzsäure, um etwa noch darin enthaltenen Butylalkohol zu lösen, dann mit alkalischem und mit reinem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen, die rasch zum Ziele führt. Das Butylchlorür ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die sich in Wasser nicht löst und unter dem auf 0° reducirten Druck 741,3 MM. bei 77,6° siedet. (Der Werth der Correction für den herausragenden Quecksilberfaden nach Kopp betrug hier 0,15°.) Seine Zusammensetzung ergiebt sich aus folgenden Analysen, die der Formel C_4H_9Cl entsprechen.

0,3743 Grm. gaben 0,7076 Kohlensäure und 0,328 Wasser.

0,3813 Grm. gaben bei der Chlorbestimmung, durch Glühen mit Kalk, 0,585 Chlorsilber und 0,0034 Silber.

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	51,56	51,89
Wasserstoff	9,73	9,73
Chlor	38,25	38,38.

Für das specifische Gewicht des Butylchlorürs bezogen auf Wasser von gleichen Temperaturen wurde gefunden :

Temperatur	0°	20°
Spec. Gew.	0,9074	0,8874.

Butylbromür.

Das Bromür wurde ganz in gleicher Weise wie das Chlorür durch Sättigen des Butylalkohols mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure in der Kälte und Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren unter Zusatz von wässeriger rauchender Bromwasserstoffsäure dargestellt. Man erhitzte erst bei 80°, dann bei 100°, bis das Volum der allmälig sich bildenden unteren Schicht nicht mehr zunahm. Das gewonnene Brom-

butyl wurde von der wässerigen Schicht getrennt, mit concentrirter Bromwasserstoffsäure zur Entfernung etwa noch vorhandenen Butylalkohols, dann mit alkalischem und mit reinem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und schliefslich durch fractionirte Destillation rein erhalten. Seine Zusammensetzung C_4H_9Br ergiebt sich aus folgenden Analysen.

0,5493 Grm. gaben 0,6971 CO_2 und 0,324 H_2O.

0,3976 Grm. gaben, beim Glühen mit Kalk, schliefslich 0,5465 AgBr.

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	34,61	35,04
Wasserstoff	6,55	6,57
Brom	58,49	58,39.

Der Siedepunkt des Brombutyls nach wiederholten, unter einander genau übereinstimmenden Beobachtungen, die an den Producten zweier verschiedener Bereitungen ausgeführt wurden, liegt bei 100,4° unter dem auf 0° reducirten Barometerstand 744 MM. (Dabei betrug die Correction für den Quecksilberfaden 0,15°.)

Für das specifische Gewicht bezogen auf Wasser von gleichen Temperaturen wurde gefunden :

Temperatur	0°	20°	40°
Spec. Gew.	1,305	1,2792	1,2571.

Butyljodür.

Dasselbe wurde aus dem Alkohol entweder durch Jodwasserstoffsäure, oder auch durch Behandlung mit Jod und amorphem Phosphor in der für Jodäthyl bekannten Weise dargestellt. Nach dem Waschen und Trocknen wurde es durch fractionirte Destillation gereinigt, die auch dann leicht zum Ziele führt, wenn man zur Darstellung rohen Butylalkohol, der selbst aus wenig gereinigtem Butyraldehyd bereitet wurde, verwendet hat. Beim Sieden tritt wie bei den meisten

Jodüren eine geringfügige Zersetzung ein, die jedoch weder die Reindarstellung der Substanz, noch eine genaue Bestimmung des Siedepunktes hindert. Die folgende Analyse entspricht der Formel C_4H_9J.

0,7238 Grm. gaben 0,6891 CO_2 und 0,3227 H_2O.

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	25,98	26,09
Wasserstoff	4,96	4,89
Jod	—	69,02.

Der Siedepunkt des Jodbutyls bei dem auf 0° reducirten Barometerstand 738,2 MM. wurde bei 129,6° gefunden, wobei die Correction für den herausragenden Quecksilberfaden 1,3° betrug.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes relativ zu Wasser von gleichen Temperaturen ergab :

Temperatur	0°	20°	40°
Spec. Gew.	1,643	1,6136	1,5894.

(Diese Bestimmungen, wie auch alle übrigen Angaben specifischer Gewichte in dieser Abhandlung, sind nicht auf den leeren Raum reducirt.)

Butyläthyläther und Butylen.

Das Verhalten des normalen Butylbromürs und -jodürs zu Silbersalzen und besonders zu weingeistigem Kali hat ein allgemeineres Interesse, in so fern sich die Frage daran knüpft, ob sich die Spaltbarkeit oder die Nichtspaltbarkeit der alkoholischen Jodüre unter Bildung von C_nH_{2n} zur Charakteristik gewissen Klassen von Alkoholen benutzen läfst. Schon früher *) hat sich einer von uns dahin ausgesprochen, dafs die sogenannten Hydrate von C_nH_{2n} keine gesonderte

*) Giornale de scienze natur. ed econ. II, 189, Palermo 1866, ferner diese Annalen CL, 122.

Klasse von Alkoholen bilden, wie diefs viele Chemiker annahmen, und dafs, selbst wenn man jenen Standpunkt aufgiebt, die Spaltbarkeit der Jodüre in C_nH_{2n} und HJ nicht einmal als Merkmal einer bestimmten Gruppe von Alkoholen, wie etwa der secundären, gelten könne, dafs vielmehr sowohl primäre als secundäre und tertiäre Alkohole einer solchen Spaltung fähig seien, oder aus C_nH_{2n} erhalten werden können, und dafs in dieser Beziehung kein absoluter, sondern nur ein Gradunterschied zwischen verschiedenen Alkoholen bestehe. Rücksichtlich der normalen Alkohole liegen jedoch noch fast keine Beobachtungen vor, und es war denkbar, dafs sich vielleicht unter allen Alkoholen die normalen durch die Eigenschaft auszeichnen, dafs ihre Jodüre und Bromüre unter den Umständen, in denen die anderen C_nH_{2n} liefern, einer derartigen Spaltung widerstehen. So hat z. B. Chapman*) diese Ansicht vermuthungsweise ausgesprochen und sich dabei auf die Beobachtung gestützt, dafs normales Brompropyl bei Behandlung mit alkoholischem Kali kein Propylen giebt.

Wir haben Natriumalkoholat und weingeistige Kalilösung auf normales Butylbromür und -jodür wirken lassen und stets haben wir Butylen erhalten, allerdings aber nur als Nebenproduct. Eben so geben Silbersalze bei ihrer Einwirkung auf normales Jodbutyl Spuren von Butylen. *Es findet also bezüglich der Abspaltung von Butylen zwischen den vier isomeren Butylalkoholen nur ein Gradunterschied statt und der normale Alkohol erweist sich als der stabilste.*

In einem Versuch haben wir Butylbromür mit dem $1^1/_2$-fachen der theoretischen Menge Natriumalkoholat, das mit absolutem Alkohol noch getränkt war, in einer zugeschmolzenen Röhre auf 110° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre in der Kälte entwich kein Gas, beim Erwärmen aber entwickelte

*) Journ. Chem. Society, N. S. VII, 173, 1869.

sich eine kleine Menge Butylen. Das Hauptproduct war Butyläthyläther, der durch wiederholte Destillation über Chlorcalcium, dann durch mehrmaliges Waschen mit Chlorcalciumlösung von Alkohol getrennt wurde.

Eine etwas gröfsere Menge Butylen wird erhalten, wenn man einen Ueberschufs von alkoholischer Kalilösung auf Brom- oder Jodbutyl wirken läfst. Als Butlerow*) ein Verfahren mittheilte, wonach man aus Gährungsbutyljodür 80 bis 90 pC. der theoretischen Menge Butylen erhält, haben wir auf diese Versuche zurückgegriffen und normales Butyljodür genau der von ihm angegebenen Behandlung unterworfen.

10 Grm. normales Jodbutyl wurden mit 20 Grm. alkoholischer Kalilösung (aus 5 Grm. Kali und 15 Grm. Alkohol zu 90 pC. bereitet) und weiteren 5 Grm. gepulverten festen Kali's in ein Kölbchen gebracht, das mit einem Rückflufskühler verbunden war; am oberen Ende des Kühlers war eine Röhre befestigt, die tief in ein mit Kältemischung umgebenes Rohr tauchte. Die Reaction begann erst beim Erhitzen und zwar ziemlich heftig. Wir erhielten etwas über 1 CC. flüssiges Butylen. Der Kolbeninhalt wurde nach vollständig beendeter Reaction bis zur Trocknifs abdestillirt, das Destillat zweimal hintereinander aus einem Salzwasser-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft III, 422. Später hat Butlerow, daselbst S. 623, eine Berichtigung zu jener ersten Notiz mitgetheilt, wonach man eine geringere Menge Kali zur Zersetzung des Jodürs verwendet. Wir waren nicht mehr in der Lage, von der Berichtigung Gebrauch zu machen. Die Bedeutung des oben erhaltenen Resultats, wonach normales Butyljodür viel weniger Butylen liefert, als das isomere Gährungsjodür, dürfte aber durch diesen Umstand eher erhöht als verringert werden; denn der gröfsere Ueberschufs von Kali, den wir anwandten, hätte eher eine noch vollständigere Spaltung herbeiführen müssen.

bad über Chlorcalciumpulver destillirt, und nachdem auf diese Weise der gröfste Theil des Alkohols beseitigt war, mittelst wässeriger Chlorcalciumlösung der Butyläthyläther abgeschieden und noch mit frischer Chlorcalciumlösung zweimal gewaschen. Seine Menge betrug etwas über $3^1/_2$ Grm. Demnach haben, trotz des grofsen Ueberschusses von Kali in diesem Versuch, $^2/_3$ des angewandten Jodbutyls sich zu Butyläthyläther und nur $^1/_3$ zu Butylen umgesetzt. Der Unterschied im Verhalten des normalen und des Gährungsbutyljodürs ist sehr evident.

Wir haben endlich, um zu sehen, ob auch das normalste der normalen Jodüre, nämlich Jodäthyl, bei Behandlung mit alkoholischem Kali Aethylen liefert, in einem ersten Versuch 12 Grm., in einem zweiten 50 Grm. Jodäthyl der gleichen Behandlung, wie oben das Jodbutyl, unterworfen. In beiden Fällen wurde eine kleine Menge eines brennbaren Gases erhalten. Dasselbe mit Brom behandelt, lieferte eine sehr kleine Menge einer schweren Flüssigkeit, die, nachdem sie gewaschen und getrocknet worden war, bei 130° siedete, also Aethylenbromür ist. Das Jodäthyl zerlegt sich noch viel weniger, unter Bildung von C_nH_{2n}, als das normale Jodbutyl; immerhin aber ist mit diesen Versuchen bewiesen, dafs, wie schon oben angedeutet wurde, in der Spaltbarkeit der Jodüre verschiedener Alkohole kein absoluter, sondern nur ein Gradunterschied stattfindet.

Das *Butylen*, welches durch Einwirkung von alkoholischem Kali oder Natriumäthylat auf normales Jodbutyl erhalten wird, verbindet sich leicht mit Jodwasserstoffsäure. Das so gewonnene Jodhydrat, nachdem es gewaschen und getrocknet worden war, ging bei 115 bis 120° über. Es wirkte bei gewöhnlicher Temperatur energisch unter Wärmeentwickelung auf essigsaures Silber, das mit Eisessig befeuchtet worden war, ein, und entwickelte dabei ein mit leuchtender

Flamme brennendes Gas, Butylen. Dieses Verhalten und der Siedepunkt zeigen deutlich, dafs das erhaltene Jodür secundäres Butyljodür ist, welches einer von uns früher ausführlich beschrieben hat. Es war unsere Absicht, noch auf diese Versuche zurückzukommen, um auch die physikalischen Eigenschaften des Butylens näher zu untersuchen und namentlich seinen Siedepunkt mit dem des Butylens, das aus secundärem Jodbutyl bereitet wird, zu vergleichen. Wir sind jedoch davon abgestanden, nachdem Saytzeff *) inzwischen eine ausführliche Untersuchung über diesen Gegenstand angekündigt hat. Saytzeff hat sowie wir gefunden, dafs das aus normalem Jodbutyl bereitete Butylen sich mit Jodwasserstoffsäure zu secundärem Jodbutyl verbindet. Als Saytzeff's vorläufige Mittheilung erschien, waren unsere Versuche schon mehrere Monate alt; nur haben wir, nachdem wir gelegentlich der Entdeckung des normalen Butylalkohols eine eingehende Untersuchung angekündigt hatten, es nicht für nöthig gehalten, die Resultate unserer Arbeit einzelweise, nach Mafsgabe als sie gefunden wurden, zu veröffentlichen.

Butyläthyläther. — Es ist diefs das Hauptproduct der Einwirkung von Natriumalkoholat oder alkoholischem Kali, sei es auf Brom-, sei es auf Jodbutyl. Seine Bereitung und Trennung von Alkohol ist bereits oben angegeben worden. Er wurde mit Chlorcalcium getrocknet und durch fractionirte Destillation alsbald rein erhalten. Die Probe zeigte, dafs er keine Spur mehr von Brom oder Jod enthielt. Seine Zusammensetzung ergiebt sich aus folgender Analyse, die mit der Formel $C_4H_9O . C_2H_5$ übereinstimmt.

0,2264 Grm. gaben 0,5865 CO_2 und 0,2825 H_2O.

*) Zeitschrift für Chemie, N. F. VI, 327 (1870).

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	70,65	70,59
Wasserstoff	13,86	13,72
Sauerstoff	—	15,69.

Der Siedepunkt des Butyläthyläthers liegt bei 91,7° (dabei der Quecksilberfaden ganz im Dampf) bei dem auf 0° reducirten Barometerstand 742,7 MM.

Für das specifische Gewicht relativ zu Wasser von gleichen Temperaturen wurde gefunden :

Temperatur	0°	20°	40°
Spec. Gew.	0,7694	0,7522	0,7367.

Butylacetat.

22 Grm. Butyljodür wurden mit einem etwas kleineren Volum krystallisirbarer Essigsäure und mit 22 Grm. essigsaurem Silber in eine weite Röhre eingeschmolzen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur trat beim Umschütteln die Reaction unter starker Erwärmung ein. Um ihrer Vollständigkeit ganz sicher zu sein, wurde noch durch $6^1/_2$ Stunden auf 108° erhitzt. (Bei der Leichtigkeit, mit der die Reaction sich vollzieht, ist übrigens die Anwendung eines zugeschmolzenen Rohres nicht nothwendig.) Beim Oeffnen der Röhre entwich kein Gas; dennoch scheinen sich Spuren von Butylen gebildet zu haben, die in der Flüssigkeit absorbirt sind. Der breiförmige Inhalt der Röhre wurde der Destillation unterworfen, das Destillat mit Kali neutralisirt und die sich abscheidende obere Schicht von Butylacetat mit Wasser gewaschen. Das feuchte, doch klare und von Wassertröpfchen freie Product wog 13 Grm. (statt theoretisch 13,87 Grm.). Auch mit Bromür geht die Bereitung des Acetats ohne Schwierigkeit von statten, wie man aus folgendem Versuch

sieht, den wir hier anführen, weil Chapman und Smith*) angeben, dafs die vollständige Zersetzung des normalen Brompropyls, sei es mit essigsaurem Kali, sei es mit essigsaurem Silber, nur sehr schwer zu erreichen sei.

25 Grm. Brombutyl wurden mit einem kleineren Volum Eisessig und mit 35 Grm. essigsaurem Silber in eine weite Glasröhre eingeschmolzen. Bei gewöhnlicher Temperatur trat diefsmal die Reaction nicht ein, wohl aber schon bei mäfsigem Erhitzen. Um einer vollständigen Reaction sicher zu sein, wurde die Röhre noch durch 20 Stunden allmälig ansteigend von 100 bis 130° erhitzt. Beim Oeffnen entwich kein Gas, doch war ein schwacher Butylengeruch wahrnehmbar und bei gelindem Erwärmen entwichen Spuren eines brennbaren Gases. Darauf wurde wie oben abdestillirt und das Butylacetat durch Neutralisation mit Kali abgeschieden, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Das reine getrocknete Product wog 18,5 Grm. (statt der theoretischen Menge 21,1 Grm.). Es enthielt keine Spur von Brom.

Das Butylacetat, das einen sehr angenehmen Fruchtgeruch besitzt, ging schon bei der ersten Destillation in dem kleinen Intervall von 2° vollständig über. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_4H_9 . C_2H_3O_2$, wie folgende Analyse zeigt.

0,3666 Grm. gaben 0,8336 CO_2 und 0,3415 H_2O.

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	62,02	62,07
Wasserstoff	10,35	10,34
Sauerstoff	—	27,59.

*) Journ. Chem. Society, N. S. VII, 198.

Der Siedepunkt wurde bei 125,1° unter dem auf 0° reducirten Druck 740 MM. gefunden. (Dabei betrug die Correction für den herausragenden Quecksilberfaden 0,5°.)

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes, bezogen auf Wasser von gleichen Temperaturen, führte zu folgendem Resultat:

Temperatur	0°	20°	40°
Spec. Gew.	0,9000	0,8817	0,8659.

Butylbutyrat.

Für Bereitung des Butylbutyrats liefsen wir Jodbutyl auf buttersaures Silber, das mit Buttersäure angefeuchtet war, in einem Kölbchen einwirken. Die Reaction stellte sich beim Umschütteln schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwickelung ein. Das Kölbchen wurde dann noch am Rückflufskühler, der anderseits mittelst Quecksilber abgesperrt war, durch mehrere Stunden erhitzt. Dann wurde abdestillirt, das Destillat mit Kali neutralisirt, das abgeschiedene angenehm riechende Butylbutyrat gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und durch fractionirte Destillation leicht rein erhalten. Die Ausbeute war sehr befriedigend. Die damit vorgenommene Analyse entsprach der Formel $C_4H_9 . C_4H_7O_2$.

0,258 Grm. gaben 0,6295 CO_2 und 0,259 H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	66,54	66,67
Wasserstoff	11,15	11,11
Sauerstoff	—	22,22.

Der Siedepunkt bei dem auf 0° reducirten Barometerstand 735,7 MM. liegt bei 165,5°.

(Die Correction für den Quecksilberfaden machte 1,2° aus.)

Für das specifische Gewicht, bezogen auf Wasser von gleichen Temperaturen, wurde gefunden:

Temperatur	0°	20°	40°
Spec. Gew.	0,8885	0,8717	0,8579.

Butylcyanür.

Wir haben uns zur Bereitung des Cyanürs sowohl des Chlor-, wie des Brom- und auch des Jodbutyls bedient und scheinen sich alle drei in gleicher Weise dazu zu eignen. Sie wurden mit mehr als der äquivalenten Menge gepulverten Cyankaliums (durch Calcination von Blutlaugensalz und Decantation des geschmolzenen Cyankaliums vom Kohleneisen bereitet) und mit Alkohol von 85 pC. in Glasröhren eingeschmolzen und durch zwei Tage auf 110° erhitzt. Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit wurde der fractionirten Destillation unterworfen und aus den zuletzt übergehenden Destillatsfractionen durch Zusatz von Chlorcalciumlösung das Butylcyanür abgeschieden, das dann noch mit Chlorcalciumlösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Das getrocknete Butylcyanür, das einen sehr widerwärtigen Geruch besitzt, ging schon bei der ersten Destillation vollständig zwischen 136 und 141° über, so dafs sehr leicht ein Product von constantem Siedepunkt daraus gewonnen wurde. Derselbe liegt bei 140,4° unter dem auf 0° reducirten Barometerstand 739,3 MM. (Die Correction für den herausragenden Quecksilberfaden betrug 1,3°.) Die Zusammensetzung des gewonnenen Cyanbutyls ergiebt sich aus den folgenden Analysen, die zur Formel $C_4H_9.CN$ führen.

0,4551 Grm. gaben 1,2174 CO_2 und 0,4436 H_2O.

0,276 Grm. lieferten, nach Varrentrapp's und Will's Verfahren mit Natronkalk geglüht, 0,718 Platinsalmiak.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	72,95	72,29
Wasserstoff	10,83	10,84
Stickstoff	16,31	16,87.

Bei der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs war kein metallisches Kupfer in den vorderen Theil der Röhre gebracht worden. Vielleicht mag dieser Umstand an dem zu hoch gefundenen Kohlenstoffgehalt Antheil haben. Der widerwärtige Geruch deutet auf eine mögliche Verunreinigung mit dem isomeren Butylcarbylamin hin; indessen würde diefs die Zusammensetzung nicht ändern und eher den Siedepunkt beeinflussen, der jedoch bemerkenswerth constant war. Wir haben, da uns das Cyanbutyl hauptsächlich nur als Uebergangsglied zur Valeriansäure interessant war, die Ursache der nicht vollkommenen Uebereinstimmung der Analyse mit der Rechnung nicht weiter verfolgt, doch glauben wir, dafs der von uns angegebene Siedepunkt sich als richtig bewähren dürfte.

Das specifische Gewicht bei 0° wurde zu 0,8164 gefunden.

Butylamin.

Chlorbutyl wurde mit einem Ueberschufs von festem cyansaurem Kali und mit Alkohol von 85 pC. in Röhren eingeschmolzen und durch zwei Tage auf 100 bis 110° erhitzt. Die alkoholische Flüssigkeit wurde dann mit festem Kali versetzt und durch zwei Tage am Rückflufskühler, der anderseits durch Quecksilber abgesperrt war, gekocht. Dann wurde bis zur Trockne destillirt, auf den Rückstand noch etwas Wasser gegossen, wieder abdestillirt, und die beiden Destillate in salzsäurehaltigem Wasser aufgefangen. Die schwach saure Lösung wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand mit starkem Alkohol ausgezogen. Es hinterblieb ungelöstes Chlorammonium, während das Chlorür der organischen Base sich auflöste und durch Abdampfen als sehr hygroscopische Masse erhalten wurde. Dieselbe wurde warm rasch mit Kalk gemengt und das Gemenge in ein kurzes

Verbrennungsrohr eingefüllt, in dessen vordersten Theil Stücke von wasserfreiem Baryumoxyd gebracht wurden. Beim Erhitzen des Verbrennungsrohres destillirte die freie Base ab und wurde in einem durch Kältemischung gekühlten Recipienten aufgefangen.

Wir erhielten dieselbe Base auch als Nebenproduct bei der Bereitung der normalen Valeriansäure. Für diesen Zweck nämlich wurde nicht erst das reine Cyanbutyl abgeschieden, sondern die alkoholische Flüssigkeit, welche durch Erhitzen von Chlor-, Brom- oder Jodbutyl mit Cyankalium erhalten worden war, mit festem Aetzkali gekocht. Beim Abdestilliren blieb valeriansaures Kali im Rückstand und der abdestillirte übelriechende ammoniakalische Alkohol wurde immer wieder zu derselben Operation verwendet. Dieser Alkohol enthielt das obige Alkaloïd in Lösung, welches hauptsächlich wohl einer Verunreinigung des Cyankaliums mit cyansaurem Kali seine Entstehung verdankt, und sich in dem Alkohol, der bei successiver Darstellung beträchtlicher Mengen Valeriansäure immer wieder zur Anwendung kam, anhäufen mufste. Durch Ansäuern mit Salzsäure und Destillation jenes Alkohols wurde ein Rückstand erhalten, der Salmiak nebst dem Chlorür der neuen Base enthielt, die mittelst starken Alkohols von einander getrennt wurden. Die freie Base wurde dann wie oben aus dem sehr zerfliefslichen Chlorür dargestellt. Die Untersuchung zeigte, dafs sowohl dieses als das direct mittelst cyansauren Kali's dargestellte Product keineswegs ausschliefslich aus Butylamin bestand, sondern ein Gemenge der primären, secundären und tertiären Base war. Die Flüssigkeit kam bei 76° ins Sieden und der Siedepunkt erhob sich bis 208°. Durch wiederholte fractionirte Destillation gelang es, das Butylamin abzuscheiden; die Trennung des Di- und Tributylamins scheint sich jedoch auf diesem Wege nur unvollkommen erreichen zu lassen. Das

Dibutylamin siedet bei ungefähr 158 bis 160°, das Tributylamin gegen 208°, doch können wir diese Angaben nur mit Reserve machen.

Die flüchtigste Substanz, das Butylamin, ist ein sehr hygroscopischer Körper, auf dessen Trocknung daher Sorgfalt verwendet werden mufs. Nach wiederholter Destillation über Baryt und frisch geschmolzenem Aetzkali wurde seine Zusammensetzung der Formel $C_4H_9 . H_2N$ entsprechend gefunden, wie folgende Analyse (bei der metallisches Kupfer vorgelegt worden war) zeigt.

0,2424 Grm. gaben 0,5855 CO_2 und 0,332 H_2O.

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	65,87	65,75
Wasserstoff	15,21	15,07
Stickstoff	—	19,18.

Das Butylamin ist eine wasserhelle Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch, die (wohl von der Begierde sich mit Wasser zu verbinden) an der Luft raucht und dessen Dämpfe auf der Haut das Gefühl von Wärme erzeugen. Man kann es nicht in verkorkten Gefäfsen aufbewahren, weil seine Dämpfe bei gewöhnlicher Temperatur die Korke stark angreifen. Auch Caoutchoucstopfen werden, obgleich viel weniger als Korke, davon angegriffen, so dafs sie bald aufhören gut zu schliefsen. Es mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen und seine Lösung schlägt Blei-, Aluminium-, Magnesium-, Kupfer-, Silbersalze nieder. Die mit Kupfer- und Silbersalzen erhaltenen Niederschläge lösen sich im Ueberschusse der Base wieder auf und eben so scheint sich auch der Thonerdeniederschlag zu verhalten.

Der Siedepunkt des Butylamins wurde bei 75,5° bei dem Druck 740 MM. gefunden (dabei war das Thermometer ganz im Dampf), doch war er nicht ganz constant.

Für das specifische Gewicht bezogen auf Wasser von gleichen Temperaturen wurden die folgenden Werthe erhalten :

Temperatur	0°	26°
Spec. Gew.	0,7553	0,7333.

Durch Behandlung der freien Base mit Salzsäure und Platinchlorid wurde ein Doppelsalz dargestellt. Das Butylaminchloroplatinat schiefst in goldgelben Krystallblättern an, die in kaltem Wasser wenig, doch ziemlich löslich in warmem Wasser und auch in Alkohol löslich sind.

0,416 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,1465 Platin, entsprechend 35,21 pC.

Die Formel $[C_4H_9 . H_2N . Cl]_2$, $PtCl_4$ verlangt 35,35 pC. Platin.

Wir haben oben erwähnt, dafs neben Butylamin auch Di- und Tributylamin erhalten worden ist, und dafs diese Körper die höher siedenden Fractionen ausmachen, welche bei der Destillation der freien Base beobachtet worden waren. Den Beweis dafür liefern die folgenden Analysen von Chloroplatinaten, die mittelst jener höher siedenden Producte bereitet worden sind.

Die gegen 160° siedende Destillatsfraction, in Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt, lieferte lange gelbe Nadeln, die in warmem Wasser schmelzen, bevor sie sich auflösen und in kaltem Wasser nur wenig löslich sind.

0,322 Grm. dieses Chloroplatinats gaben beim Glühen 0,0945 Platin, entsprechend 29,35 pC. Aus der Formel des *Dibutylaminchloroplatinats* $[(C_4H_9)_2H_2N . Cl]_2$, $PtCl_4$ berechnen sich 29,44 pC. Platin.

Die höchst siedende Fraction besteht aus Tributylamin, welches nicht mehr mit Wasser mischbar ist, sich aber in Salzsäure löst und durch Kali daraus als Oel gefällt wird. Die salzsaure Lösung mit Platinchlorid versetzt lieferte zu Gruppen vereinigte kleine Nadeln, die in warmem Wasser schmelzen, wenig in kaltem, etwas mehr in warmem Wasser und auch in Alkohol löslich sind.

0,1735 Grm. des Chloroplatinats hinterliefsen beim Glühen 0,0437, entsprechend 25,19 pC. Platin. Das *Tributylaminchloroplatinat* $[(C_4H_9)_3HN.Cl]_2PtCl_4$ enthält 25,23 pC. Platin.

Das Aussehen der drei Chloroplatinate ist ziemlich verschieden, so dafs man sie nicht leicht verwechseln kann.

Constitution des normalen Butylalkohols und allgemeine Bemerkungen.

Die vorstehenden Untersuchungen lassen keinen Zweifel darüber, dafs der hier beschriebene Butylalkohol von den drei bis dahin bekannten isomeren Alkoholen verschieden ist. Von dem Gährungsbutylalkohol, der in allen seinen Eigenschaften ihm noch am Nächsten steht, unterscheidet er sich in bestimmter Weise durch seinen höheren Siedepunkt und durch die höheren Siedepunkte aller seiner Derivate, wodurch die Möglichkeit eines Irrthums, wie sie bei einer vereinzelten Siedepunktsbestimmung denkbar wäre, ausgeschlossen wird. Seine Haloïdderivate sind stabiler, spalten sich minder leicht unter Abgabe von C_nH_{2n} als die von den drei isomeren Alkoholen abgeleiteten. Schon nach diesen Eigenschaften und mit Rücksicht auf seine Gewinnung aus Gährungsbuttersäure wird man nicht anstehen, in ihm den gesuchten normalen Butylalkohol zu erkennen, dem die Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2.OH \end{array} = C\begin{cases} CH_2.CH_2.CH_3 \\ H \\ H \\ OH \end{cases}$$

zukommt. Bestätigt wird diefs durch die Oxydation, wobei Butyraldehyd und Gährungsbuttersäure erhalten werden. Es mag hier noch erwähnt werden, dafs einer von uns seit Veröffentlichung der ersten Notiz über die vorliegende Arbeit, mit Anwendung derselben Methode den normalen Propylalkohol (aus Propionsäure, die aus Cyanäthyl bereitet wor-

den war) dargestellt und zugleich gezeigt hat, dafs aus normalem Propylcyanür Gährungsbuttersäure erhalten wird *). Damit ist die Constitution der Gährungsbuttersäure definitiv festgestellt.

Wir sind nun in den Stand gesetzt mit abwechselnder Anwendung von zwei Methoden, nämlich der hier beschriebenen Umwandlung der Säure in den entsprechenden Alkohol, die sich uns als allgemeine Methode bewährt hat, und anderseits der bekannten Umwandlung des Alkohols in Cyanür und die nächst höhere Säure, die ganze Reihe der normalen Alkohole und Säuren, von den Elementen ausgehend, aufzubauen. Bekanntlich kann man die Ameisensäure, sei es aus Kohlenoxyd, sei es aus Kohlensäure, also aus den Elementen darstellen. Wir haben oben gezeigt (siehe Anmerkung S. 160), dafs, mit Anwendung derselben Methode, die hier beschrieben ist, aus Ameisensäure Formaldehyd und Methylalkohol erhalten werden. Aus Methylalkohol läfst sich (mittelst Cyanmethyl) Essigsäure, daraus Aldehyd und Aethylalkohol gewinnen. Der Aethylalkohol liefert Propionsäure, diese den normalen Propylalkohol, aus dem, wie oben erwähnt, Gährungsbuttersäure erhalten wird. Aus Gährungsbuttersäure haben wir den normalen Butylalkohol bereitet, und dieser hat uns, wie wir bereits mitgetheilt haben **) und demnächst ausführlicher beschreiben werden, die normale Valeriansäure, weiterhin den normalen Amylalkohol und endlich die normale Capronsäure geliefert. Wir sind also in dem systematischen Aufbau dieser Körperklasse aus den Elementen experimentell bereits bis zur normalen Capronsäure gelangt und nichts steht im Wege noch weiter vorzudringen.

*) Compt. rend. LXX, 129.

**) Compt. rend. LXXI, 369.

Wenn man die Siedepunkte der nunmehr bekannten vier isomeren Butylalkohole mit einander vergleicht, so ergiebt sich, dafs der tertiäre Butylalkohol den niedrigsten, der normale den höchsten Siedepunkt hat, und dafs in dieser Richtung aufsteigend die Differenzen abnehmen.

Normaler Butylalkohol	Gährungs-butylalkohol	Secundärer Butylalkohol	Tertiärer Butylalkohol
$C\begin{cases}CH_2.CH_2.CH_3\\H\\H\\OH\end{cases}$	$C\begin{cases}CH(CH_3)_2\\H\\H\\OH\end{cases}$	$C\begin{cases}CH_2.CH_3\\CH_3\\H\\OH\end{cases}$	$C\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\\OH\end{cases}$
siedet bei 116°	109°	99°	82°
Diff.	7°	10°	17°.

Aehnliche Unterschiede in demselben Sinne beobachtet man bei Vergleichung der Siedepunkte der entsprechenden Derivate. Auch bei den isomeren fetten Säuren gilt dasselbe Gesetz. Die normale Buttersäure hat einen höheren Siedepunkt als die Isobuttersäure, unsere normale Valeriansäure einen höheren als die bisher bekannte Säure.

Nur eine einzige Ausnahme, wenn man sie als solche betrachten will, verdient hier Erwähnung. In derselben Weise wie die primären Alkohole bei der Oxydation Aldehyde liefern, geben die secundären bekanntlich Acetone, und man könnte danach erwarten, dafs die Acetone bei niedrigerer Temperatur sieden als die isomeren Aldehyde. Es findet jedoch das Gegentheil statt: Das gewöhnliche Aceton, das durch Oxydation aus dem secundären Propylalkohol erhalten wird, siedet bei 56°, der normale Propionaldehyd jedenfalls unter 50°. Das Methyläthylketon, das aus dem secundären Butylalkohol bei der Oxydation entsteht, siedet bei circa 80°, während der normale Butyraldehyd bei ungefähr 75° siedet. Es macht sich hier geltend, dafs die Ketone, trotzdem sie durch ganz ähnliche Processe wie die Aldehyde aus analogen Körpern erhalten werden und trotz ihrer weitgehenden Analogie mit diesen, gleichwohl eine andere

Körperklasse bilden und mit den Aldehyden nicht mehr in der Weise vergleichbar sind, wie es die isomeren Alkohole oder deren Aether unter einander sind.

Für die Definition der normalen Alkohole geben die vorstehenden und unsere folgenden, doch schon seit einem halben Jahr beendeten Untersuchungen über den normalen Amylalkohol folgende Merkmale an die Hand.

Vom theoretischen Standpunkt und mit Rücksicht auf die Verbindungsweise der Atome betrachtet, sind die normalen Alkohole (und natürlich entsprechend die Aether, Aldehyde, Säuren u. s. w.) durch eine derartige Constitution charakterisirt, dafs in ihnen die für alle primären Alkohole charakteristische Gruppe $CH_2.OH$ mit einer Kette von Kohlenstoffatomen verbunden ist, deren letztes mit H_3, alle zwischenliegenden je mit H_2 in Verbindung stehen, also

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \\ \vdots\vdots \\ CH_2 \\ CH_2.OH \end{array}$$

Für die von uns untersuchten Körper haben wir diese Constitution erwiesen, so sicher überhaupt dergleichen bei dem heutigen Stande der Wissenschaft sich experimentell erweisen läfst.

Von allen Hypothesen absehend und blofs gestützt auf Eigenschaften und Reactionen lassen sich die normalen Alkohole als diejenigen definiren, welche unter allen isomeren Alkoholen

1) die höchsten Siedepunkte haben und wohl auch die stabilsten sind,

2) deren einfache und zusammengesetzte Aether sowie Amine die relativ höchsten Siedepunkte haben, und deren Haloïdverbindungen sich am Wenigsten leicht unter Abspaltung von C_nH_{2n} zerlegen,

3) die bei Oxydation Säuren geben, welche eben so viele Atome Kohlenstoff enthalten, und sich vor eventuellen isomeren Säuren durch höheren Siedepunkt, wie es scheint auch durch gröfsere Widerstandsfähigkeit bei der Oxydation auszeichnen.

Wir wollen schliefslich noch erwähnen, dafs bald nach unserer ersten Veröffentlichung über den normalen Butylalkohol A. Saytzeff*) denselben Körper durch Behandlung eines Gemenges von Buttersäure und Chlorbutyryl mit Natriumamalgam erhalten hat. Auch Linnemann**) giebt an, denselben Alkohol aus Buttersäureanhydrid mit Natriumamalgam erhalten zu haben, ohne die experimentelle Begründung bisher beizufügen. Ohne darüber eigene Erfahrung zu haben, halten wir es doch für wahrscheinlich, dafs sich unsere Darstellungsweise als die bequemste und ergiebigste erweisen dürfte.

Untersuchung eines Himalayathees;

von *Ph. Zöller.*

Früher glaubte man, die verschiedenen Theesorten seien von verschiedenen Species der Theepflanze abzuleiten; allein diese Ansicht war nicht haltbar. Schon Siebold hatte erwähnt, es existire nur eine Theespecies, und Fortune erwies dieses durch seine Untersuchungen an Ort und Stelle mit aller Bestimmtheit.

*) Zeitschrift für Chemie N. F., VI, 107 (1870).

**) Diese Annalen CLII, 127.

In der That, *Thea sinensis* liefert sowohl den *schwarzen* als auch den *grünen* Thee; die Verschiedenheit der im Handel erscheinenden Theesorten ist nicht Folge verschiedener Abstammung, sondern die einzelnen Sorten sind bedingt: durch die Wirkungen, welche Klima, Boden und Kulturverfahren auf die Pflanze und die Qualität ihrer Blätter ausüben, durch die verschiedenen Bereitungsweisen der Blätter zu Thee und endlich durch das verschiedene Alter der zur Bereitung der einzelnen Theesorten verwendeten Blätter.

Bezüglich des Klimas ist anzuführen, dafs die Theepflanze ziemlich bedeutende klimatische Schwankungen ohne Schaden ertragen kann. Dagegen zeigt sich die Qualität der Blätter sehr abhängig von dem Culturverfahren und der Bodenbeschaffenheit, ähnlich wie dieses beim Tabak, dem Maulbeerbaum u. s. w. der Fall ist.

Von geringerer Bedeutung für die Qualität der Blätter ist die Bereitungsweise, die im Allgemeinen mehr die Formgebung und gehörige Austrocknung als eine chemische Veränderung der Blätter bezweckt.

Einen sehr entschiedenen Einflufs auf die Qualität der Theesorte hat dagegen *die Auswahl der Blätter nach ihrem Alter*. Unter sonst gleichen Umständen liefern die jüngsten Theeblätter den besten Thee, und es erklärt sich leicht die bedeutende Kostspieligkeit der feineren Theesorten, wenn man bedenkt, dafs grofse Pflanzungen dazu gehören, um eine verhältnifsmäfsig geringe Quantität eines aus jüngsten Theeblättern bestehenden Thees zu liefern *).

*) Die nachfolgenden Zahlen (dieselben sind aus meiner „Untersuchung von Buchenblättern in ihren verschiedenen Wachsthumszeiten“ abgeleitet; Liebig's Naturgesetze des Feldbaues, 8. Aufl., S. 365; landw. Versuchsstationen Bd. VI, S. 231) zeigen, wie verschieden die Anzahl ungleichalteriger Blätter ist, welche dazu

Das Entwickelungsalter der Blätter läfst sich aber, wie meine Untersuchungen der Asche von Buchenblättern aus verschiedenen Entwickelungsstadien beweisen, aus der Aschenzusammensetzung erkennen.

Meine Untersuchungen haben nämlich ergeben, dafs die Aschenzusammensetzung während des Wachsthums der Blätter sich fortwährend ändert; mit dem Aelterwerden nehmen die Blätter absolut und relativ an Kali und Phosphorsäure ab, dagegen an Kalk und Kieselsäure zu. Werden dieselben von 14 zu 14 Tagen untersucht, so ist die Abnahme an Kali und Phosphorsäure und die Zunahme an Kalk und Kieselsäure stets ersichtlich.

Wenn also in der That die besten Theesorten aus den jüngsten Theeblättern bereitet sind, wenn überhaupt die Güte des Thees im umgekehrten Verhältnisse zum Alter der Blätter steht, so ist die Aschenanalyse ein verhältnifsmäfsig einfaches Mittel, um die Qualität einer Theesorte festzustellen; ein hoher Kali- und Phosphorsäuregehalt und gleichzeitig ein geringer Kalkgehalt in einer Theeasche ergäbe, dafs der

---

gehört, um das gleiche Gewicht Trockensubstanz zu geben, und wie in dieser Beziehung schon ein geringer Altersunterschied von grofsem Einflusse ist.

Es liefern 100 Pfund Trockensubstanz :

4,995,000	Stück	gleichgrofser	circa	1	Tag	alter	Buchenblätter	(a)
3,144,700	„	„	„	2	Tage	„	„	(b)
1,532,350	„	„	„	3	„	„	„	(c)
833,350	„	„	„	4	„	„	„	(d)
430,450	„	„	„	5 bis 8	Wochen	alter	Buchenblätter	(e).

Oder dasselbe Gewicht Trockensubstanz wird erhalten :

von	100	Stück	frischer Buchenblätter	(a)
„	63	„	„	(b)
„	30	„	„	(c)
„	16	„	„	(d)
„	8	„	„	(e).

betreffende Thee eine gute oder sehr gute Sorte sei, während ein verhältnifsmäfsig hoher Gehalt der Asche an Kalk und ein geringerer an Kali eine schlechte Theesorte verrathen würde. So sicher auch diese Voraussetzung schien, so war sie doch durch die Untersuchung einer Theesorte zu bestätigen, deren Bereitung aus jüngsten Blättern unzweifelhaft feststand. Eine solche Theesorte wäre natürlich durch den Handel schwierig zu beschaffen gewesen, und man darf es daher einen glücklichen Zufall nennen, dafs v. Liebig von einem Bekannten, der grofse Theeplantagen am Himalaya besitzt, eine Probe von derartigem vortrefflichem Thee erhielt. v. Liebig stellte mir trotz der Kostbarkeit des Materials und seiner verhältnifsmäfsig geringen Menge doch ein zur chemischen Untersuchung genügendes Quantum davon zur Verfügung.

Der Thee befand sich in einer sehr gut verschlossenen Blechbüchse; er war vortrefflich erhalten, der Länge nach auf das Sorgfältigste und sehr fest und dünn gerollt, von schön schwarzer Farbe. Sein Aufgufs mit heifsem destillirtem Wasser hatte den feinsten Theegeruch und Geschmack, eine dunkelgelbe Farbe, und wurde beim Erkalten rothbraun und milchig trübe (nicht unähnlich einer Abkochung der Rinde von Königschina). Der Thee entrollte sich nur schwierig und bestand aus schmal lanzettförmigen, noch wenig entwickelten jungen Blättern, denen jedoch auch Abschnitte schon weiter entwickelter, übrigens zarter Blätter beigemengt waren.

100 Theile des fraglichen Thees enthielten 4,95 Theile Wasser und gaben 5,63 Theile Asche. 100 Theile Asche bestanden aus :

Kali	39,22
Natron	0,65
Magnesia	6,47
Kalk	4,24
Eisenoxyd	4,38
Manganoxyduloxyd	1,03
Phosphorsäure	14,55
Schwefelsäure	Spur
Chlor	0,81
Kieselsäure	4,35*)
Kohlensäure	24,30
	100,00.

Der hohe Gehalt der Asche an Kali und Phosphorsäure einerseits und der geringe Gehalt an Kalk anderseits hätte unzweifelhaft den Jugendzustand der zur fraglichen Theesorte verwendeten Blätter bewiesen, auch ohne dessen Feststellung durch Aufweichen der letzteren. Allein die angeführte Zusammensetzung der Asche zeigte auch, dafs der untersuchte Thee nicht vorher schon zum Aufgufs benutzt und dann aufs Neue zu Thee verarbeitet worden war, — eine Verfälschung, an die im gegebenen Falle natürlich nicht gedacht werden konnte, die aber sonst häufig genug fabrikmäfsig betrieben wird.

Bei dem Reichthum der Theeasche an Kali und Phosphorsäure, bei dem Jugendzustande der den Thee bildenden Blätter lag es nahe, vorauszusetzen, dafs der Thee einen hohen Gehalt an Extract (an in Wasser löslichen Bestandtheilen) zeigen würde; ferner dafs er reich an Stickstoff und aller Wahrscheinlichkeit nach auch verhältnifsmäfsig reich an Thein sein müsse. Die Untersuchung bestätigte vollkommen die gemachten Voraussetzungen.

---

*) Sandhaltig.

Bei der Bestimmung des Extractes kam es mir nicht darauf an, die Theeblätter vollständig zu erschöpfen, sondern nur die Menge von löslichen Bestandtheilen zu erhalten, welche in den wie üblich bereiteten Theeaufgufs übergehen. Es wurden daher 100 Grm. Thee zuerst mit 3 Liter kochenden destillirten Wassers eine Viertelstunde infundirt, und auf den Blätterrückstand dann noch einmal 3 Liter kochendes Wasser aufgegossen und gleichfalls damit eine Viertelstunde in Berührung gelassen. Durch Eindampfen der Auszüge und Austrocknen des Rückstandes bei 100° C. wurde die Extractmenge erhalten. Sie betrug, trotz der unvollkommenen Erschöpfung des Thees an seinen löslichen Bestandtheilen, doch 36,26 pC.

Die Stickstoffmenge erhielt man wie gewöhnlich durch Verbrennen mit Natronkalk, Auffangen des gebildeten Ammoniaks in Normalsäure und Titriren. Die Analyse ergab die bedeutende Menge von 5,38 pC. Stickstoff im lufttrockenen Thee.

Bekanntlich sind sich die Angaben über den Theïngehalt des Thees sehr widersprechend, und es erschien die genaue Bestimmung des Theïns in unserer vortrefflichen Sorte von ganz besonderem Interesse; sie geschah durch ein förmliches Aufschliefsen der Zellen des Thees. Um dieses zu bewirken wurde der Thee bei 100° ausgetrocknet, dann zu einem feinen Pulver zerrieben, mit englischer nur wenig verdünnter Schwefelsäure übergossen und bis zur Verflüssigung auf dem Wasserbade belassen. Nachdem das Ganze mit etwas Wasser verdünnt war, nahm man die Schwefelsäure mit breiigem Bleioxydhydrat hinweg und erschöpfte hierauf die Masse successive mit heifsem 86 procentigem Alkohol. Die Lösung, welche hierbei resultirte, war verhältnifsmäfsig sehr wenig gefärbt. Sie blieb über Nacht stehen. Morgens zeigte sie einen krystallisirten weifsen Absatz, der kein Theïn war und

den v. Liebig für *Theobromin* hielt. Er wurde gesammelt und mit etwas kaltem absolutem Alkohol gewaschen. Auf Platinblech erhitzt hinterliefs er keinen Rückstand; seine verdünnte wässerige Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt gab die für das Theobromin charakteristische krystallinische Silberverbindung. Weitere bestätigende Versuche konnten wegen der geringen Menge des Materials nicht vorgenommen werden; allein es ist kaum daran zu zweifeln: *die Krystalle waren Theobromin.*

Das Vorkommen von Theobromin im Thee ist, so viel mir bekannt, hier zum ersten Male beobachtet worden. Es scheint übrigens nicht in allen Theesorten vorzukommen; denn zwei bessere Theesorten des Handels, ganz in der beschriebenen Weise behandelt, lieferten keine Spur von Theobromin *). So bald es mir möglich, werde ich übrigens noch eine Reihe von Theesorten auf einen etwaigen Theobromingehalt prüfen.

Die vom Theobromin getrennte Flüssigkeit war leicht mit etwas Blutkohle zu entfärben. Beim Concentriren **) der entfärbten Lösung wurde der gröfste Theil des Theïns in schönen seideglänzenden Nadeln und völlig weifs erhalten; den Rest des Theïns konnte man jedoch nicht durch weiteres Eindampfen rein abscheiden, denn der durch Einwirkung der Schwefelsäure auf die Cellulose u. s. w. gebildete Zucker wirkte nun störend ein; die Mutterlauge wurde

*) Während die Verflüssigung durch Schwefelsäure beim Himalayathee verhältnifsmäfsig leicht geschah, zeigte sich solches bei den zwei Handelssorten schwierig, aufserdem waren die erhaltenen alkoholischen Auszüge stark gefärbt. Es scheint auch in dieser Beziehung das verschiedene Alter der Blätter von wesentlichem Einflusse zu sein.

**) Das Concentriren geschah vorsichtig, allein trotzdem konnte eine weitere Abscheidung von Theobromin nicht beobachtet werden.

daher weiter eingedampft und der Rest des Theïns durch Aether ausgezogen.

Auf diese Weise erhielt ich 4,94 Th. Theïn von 100 Th. des lufttrockenen Thees.

So hohe Zahlen für Stickstoff und Theïn, wie sie sich aus meiner Untersuchung ergeben, bekam nur Peligot*). Es müssen daher die von Peligot untersuchten Theesorten gleichfalls von ausgezeichneter Qualität gewesen sein.

Zuletzt war es noch von Interesse, zuzusehen, welches ist der Gehalt des *Extractes* an Stickstoff und Asche, und welche Zusammensetzung zeigt die letztere? Ferner, wie grofs ist der Stickstoff- und Aschengehalt, der wie angegeben mit heifsem Wasser *ausgezogenen Theeblätter* und wie ist diese Asche zusammengesetzt?

Die Versuche zur Erledigung dieser Fragen wurden gleichfalls unternommen und ich gebe im Nachfolgenden ihre Resultate im Zusammenhalte mit den übrigen Ergebnissen.

100 Theile lufttrockener Thee vom Himalaya enthielten :

Wasser	4,95
Stickstoff	5,38
Theïn	4,94
Asche	5,63.

100 Theile desselben lufttrockenen Thees gaben beim Ausziehen mit heifsem Wasser :

Extract (bei 100° C. getrocknet)	36,26	darin Asche	4,04
		darin Stickstoff	3,56
Blätterrückstand (bei 100° C. getrocknet)	58,83	darin Asche	1,80
		darin Stickstoff	2,26.

Es enthielten 100 Theile :

	Lufttrockener Thee	Extract (bei 100° getrocknet)	Ausgezogene Blätter (bei 100° getrocknet)
Stickstoff	5,38	10,09	3,48
Asche	5,63	11,46	3,06.

*) Diese Annalen XLVII, 360.

Aschenzusammensetzung :

	Theeasche	Extractasche	Asche des ausgezogenen Blattes
Kali	39,22	55,15	7,34
Natron	0,65	0,68	0,69
Magnesia . . .	6,47	3,13	11,45
Kalk	4,24	0,95	10,76
Eisenoxyd . . .	4,38	1,73	9,53
Manganoxyduloxyd	1,03	0,43	1,97
Chlor	0,81	0,81	Spur
Phosphorsäure . .	14,55	7,89	25,41
Schwefelsäure . .	Spur	Spur	Spur
Kieselsäure . . .	4,35 *)	2,92	7,57 *)
Kohlensäure u. s. w.	24,30	26,31	25,28
	100,00	100,00	100,00.

Es setzten sich 100 Theile Theeasche zusammen aus :

30,82 Asche der mit Wasser ausgezogenen Blätter
69,18 „ des Extractes
100,00.

Es berechnen sich aber :

	In 30,82 Asche der ausgezog. Blätter	In 69,18 Asche des Extractes	Und hiernach in 100 Theeasche
Kali	2,26	38,16	40,42
Natron	0,21	0,47	0,68
Magnesia	3,53	2,17	5,70
Kalk	3,31	0,66	3,97
Eisenoxyd . . .	2,94	1,20	4,14
Manganoxyduloxyd	0,61	0,30	0,91
Chlor	Spur	0,63	0,63
Phosphorsäure . .	7,89	5,46	13,35
Schwefelsäure . .	Spur	Spur	Spur
Kieselsäure . . .	2,33 *)	2,02	4,35 *)
Kohlensäure u. s. w.	7,72	18,21	25,93
	30,80	69,28	100,08.

*) Sandhaltig.

Die Uebereinstimmung der Zusammensetzung der aus der Asche der ausgezogenen Blätter und aus der Extractasche berechneten Theeasche mit der durch die Analyse direct gefundenen Zusammensetzung der letzteren ist grofs genug, um zu ergeben, dafs bei den mitgetheilten Analysen kaum andere Fehler als die bei den Aschenanalysen überhaupt unvermeidlichen Beobachtungsfehler gemacht wurden.

Ich knüpfe noch einige Bemerkungen an die mitgetheilten analytischen Ergebnisse.

Wenn noch ein Zweifel darüber bestanden hätte, ob der (auch unter sehr günstigen Bedingungen) aufserhalb China producirte Thee dem chinesischen in der Qualität gleichkäme, — die vorliegende Untersuchung würde diesen Zweifel beseitigt haben. *Der untersuchte Thee aus Plantagen des Himalayagebirges ist dem besten chinesischen Thee an die Seite zu setzen.* Ob aber der Gehalt des Himalayathees an *Theobromin* ihn von dem chinesischen Thee unterscheidet, oder ob der Theobromingehalt überhaupt nur zufällig in einzelnen Theesorten vorkommt, bleibt vorläufig noch unentschieden.

Die Resultate der chemischen Untersuchung bestätigen aufserdem die Erfahrung der Theepflanzer, *dafs die jüngsten Blätter der Theestaude die besten Theesorten liefern.*

Ein hoher Gehalt an Kali und Phosphorsäure und ein gleichzeitig geringer an Kalk wird daher nicht blofs auf den Jugendzustand der Blätter, sondern auch auf deren hohen Gehalt an in Wasser löslichen Bestandtheilen, an Theïn und an sonstigen Stickstoffkörpern schliefsen lassen.

Um den Jugendzustand der Blätter durch die Aschenanalyse mit Sicherheit feststellen zu können, mufs man stets die Kali-, Phosphorsäure- und Kalkmenge wie angeführt zusammenhalten. Wie wir nämlich durch zahlreiche in München

angestellte Versuche *) erwiesen, hängt der Gehalt an Mineralbestandtheilen in der Pflanze, besonders in den Wachsthumsorganen, von dem Gehalte des Bodens ab. Ist der Boden z. B. reich an Kali, so finden wir auch einen hohen Gehalt an Kali selbst in verhältnifsmäfsig älteren Pflanzen; allein dann ist immer der Gehalt an Phosphorsäure und Kalk entsprechend dem Alter der Pflanzen und ihrer Wachsthumsorgane vermindert.

Was bei Betrachtung der Zusammensetzung der Theeasche noch besonders auffällt und geradezu für dieselbe charakteristisch erscheint, *ist ihr hoher Gehalt an Eisenoxyd und auch Manganoxyd.* Die Bedeutung des Eisens für das Pflanzenleben ist bekannt; allein auch das constante Vorkommen des Mangans in den Theeblättern dürfte dafür sprechen, dafs dasselbe im Organismus der Theestaude gleichfalls nothwendig sei, oder doch wenigstens solche Functionen zu erfüllen habe, die unter seiner Mitwirkung am Normalsten verlaufen.

Hinsichtlich der Einwirkung des siedend heifsen Wassers auf den Thee, behufs der Darstellung des gleichnamigen Getränkes, ergiebt sich aus den Versuchen, *dafs der beste Thee offenbar am Leichtesten an seinen wirksamen Bestandtheilen erschöpfbar ist.* Durch zweimaliges, je eine Viertelstunde dauerndes Ausziehen mit siedend heifsem Wasser wurden dem lufttrockenen Thee 36,3 pC. lösliche Bestandtheile (Extract) entzogen; von seinem Aschengehalte fanden sich 70 pC. und von seinem Stickstoffgehalte 61 pC. in dem Aufgufs. Von den einzelnen Aschenbestandtheilen ging, abgesehen von dem Chlor, welches bis auf Spuren löslich wurde, das Kali in der erheblichsten Menge in den Aufgufs

*) Ph. Zöller, Journ. f. Landw. I [2], 211.

über, dagegen nur wenig Kalk und verhältnifsmäfsig auch wenig Phosphorsäure und Magnesia. Während sich in der Extractasche auf 55 pC. Kali nur 0,95 pC. Kalk, 3,13 pC. Magnesia und 7,9 pC. Phosphorsäure fanden, kamen in der Asche der ausgezogenen Blätter auf 7,3 pC. Kali 10,8 pC. Kalk, 11,5 pC. Magnesia und 25,4 pC. Phosphorsäure; auch einen Gehalt von 9,5 pC. Eisenoxyd zeigte diese Asche.

Aus den so eben mitgetheilten Zahlen ist aber auch ersichtlich, mit welcher Leichtigkeit ausgezogene Theeblätter von nicht ausgezogenen unterschieden werden können. *In ihrer Asche enthalten die ausgezogenen Blätter nur wenig Kali, dagegen viel Kalk (Magnesia und Eisenoxyd) und viel Phosphorsäure.* Man kann die oben erwähnten Blätter auch nicht mit *älteren Theeblättern* verwechseln; *denn in der Asche dieser findet sich neben wenig Kali und viel Kalk nur sehr wenig Phosphorsäure.* Eben so leicht würden sich durch die Aschenanalyse auch die wieder zu Thee verarbeiteten *ausgezogenen alten Blätter* erkennen lassen; ihre Asche enthielte zwar etwas mehr Phosphorsäure als die der normalen älteren Blätter, *aber sie wäre sehr arm an Kali und ausnehmend reich an alkalischen Erden.*

Die Angaben, welche früher schon von J. Lehmann u. A. bezüglich des Ueberganges von Mangan und Eisen in den Theeaufgufs gemacht wurden, sind durch meine Untersuchung bestätigt worden. Auf die Bedeutung des Eisens im Theeaufgusse hat aber v. Liebig in seinen chemischen Briefen hingewiesen, indem er Bd. II, S. 182 sagte: „Wir geniefsen in dem Thee ein Getränk, welches den wirkenden Bestandtheil der wirksamsten Mineralquellen enthält, und so gering auch die Menge Eisen sein mag, die man täglich darin zu sich nimmt, so kann dieselbe auf die vitalen Vorgänge nicht ohne Einflufs sein."

Die Wirkungen, welche der Thee als Getränke auf den menschlichen Organismus übt, sind noch wenig aufgeklärt; man begnügt sich damit, den Thee als ein Ergänzungsmittel der unvollkommenen Nahrung hinzustellen. — Ohne zu verkennen, dafs zur endgültigen Aufklärung der Wirkung des Thees eine Reihe sorgfältiger directer Versuche nothwendig ist, erlaube ich mir doch, auf Grund der mitgetheilten Untersuchungsresultate, einige Hindeutungen in dieser Beziehung zu machen.

Der Theeaufgufs wirkt jedenfalls durch seinen Gehalt an Nährsalzen; er ist reich an Kaliverbindungen, es genügt bezüglich deren Wichtigkeit für die Ernährung auf die schönen Versuche von Kemmerich hinzuweisen; daneben enthält der Theeaufgufs relativ nur geringe Mengen von Phosphorsäure und vermag daher durch seinen Reichthum an alkalischen Salzen die sauren Phosphate in verschiedenen Nahrungsmitteln in weniger saure überzuführen : also in solche, wie sie zum Löslichwerden der unlöslichen Eiweifsstoffe (Liebig, Ritthausen) und zur normalen Blutbeschaffenheit gehören.

Der Theeaufgufs wirkt aber auch unzweifelhaft durch seinen Gehalt an stickstoffhaltigen Bestandtheilen.

Von dem Theïn weifs man durch die Versuche von C. G. Lehmann*), dafs kurz nach der Aufnahme von 0,3 bis 0,6 Grm. Theïn unter allgemeiner Aufregung und bedeutender Steigerung der Herzthätigkeit die Harnstoffausscheidung gröfser war. Da das Theïn im Blute rasch umgesetzt wird und sich nicht wieder im Harne findet, so läfst Lehmann unentschieden, ob die Vermehrung des Harn-

*) Lehrbuch der physiolog. Chemie, Leipzig 1853, Bd. I, S. 151.

stoffes sich von der Zersetzung des Theïns oder vom Ergriffensein des Gesammtorganismus ableite.

Das Theïn ist übrigens nicht der einzige Stickstoffkörper im Thee. Wird angenommen, alles Theïn gehe bei der Theebereitung in Lösung über, so reicht es doch nicht hin, den Stickstoffgehalt des Aufgusses zu decken. 100 Theile des untersuchten Thees gaben 3,56 Stickstoff an das heifse Wasser ab; die in 100 Theilen Thee enthaltene Theïnmenge betrug aber 4,94 Theile, entprechend 1,73 Stickstoff; es bleiben also noch 2,14 Stickstoff, welche dem Theïn nicht zukommen. Nach der Untersuchung von Peligot gehört der Stickstoffgehalt des Thees dem Theïn und Caseïn an. Berechnen wir daher die 2,13 Theile Stickstoff auf Eiweifssubstanz, so würde der Aufgufs von 100 Theilen des Himalayathees neben dem Theïn noch 13,7 Theile Eiweifs enthalten.

Die im Theeaufgusse vorhandene Eiweifsmenge kann also unter Umständen eine recht erhebliche sein und daher bei dem Ernährungsprocesse ins Gewicht fallen.

Offenbar haben die übrigen Bestandtheile, welche im Thee noch enthalten sind, gleichfalls Theil an dessen Wirksamkeit, allein in welcher Weise sie wirken, darüber kann man zur Zeit kaum mehr als Vermuthungen äufsern.

Beiträge zur Kenntnifs der Schwefelstickstoffsäuren;

von *Ad. Claus.*

(Schlufs der S. 92 abgebrochenen Abhandlung.)

Salz D.

Sulfazotinsaures Kali, $K_5N_2HS_4O_{14}$ $\left[\begin{array}{c} NH-N^{OK}_{O} \\ \| \quad | \\ 3(SO_3K)\ (SO_3K) \end{array}\right]$?

Ich behalte für dieses Salz, weil die complicirte Formel desselben wohl keinen einfachen rationellen Namen gestatten möchte, den Namen bei, den ihm Fremy ursprünglich beigelegt hatte; nur lasse ich dabei die Bezeichnung *basisch*, wie sie Fremy zur Unterscheidung von seinem neutralen Salz (dem disulfhydroxyazosauren Kali) gewählt hatte, aus schon oben erwähntem Grunde fort. — Diese Verbindung erhält man öfters unter bestimmten Umständen, die ich jedoch noch nicht genau präcisiren kann, nach directem Einleiten von schwefliger Säure in stark alkalische Lösungen von salpetrigsaurem Kali. Nach ein- bis mehrtägigem Stehen scheiden sich dann neben den nadelförmig krystallisirten Salzgemengen A und B feste harte Krystallkrusten aus, in denen auch immer die Formen des Salzes C enthalten sind. Die beste und sicherste Methode, dieses Salz in gröfseren Mengen rein zu gewinnen, ist jedoch unzweifelhaft die, von dem Salzgemenge A auszugehen; dieses, am Besten frisch bereitet und nur durch Auspressen von der Mutterlauge getrennt, also noch stark alkalisch reagirend, wird in dem zwei- bis dreifachen Volum kochenden Wassers gelöst, die Lösung mehrere Minuten lang im wallenden Kochen erhalten, filtrirt und zum Erkalten in flachen Gefäfsen hingestellt. Schon während

des Erkaltens tritt eine reichliche Ausscheidung meist schöner und regelmäfsig ausgebildeter Krystalle, rhombischer Tafeln ein, die sich beim Wachsen zu treppenähnlichen Aggregaten aneinander lagern und allmälig eine fest zusammenhängende harte Kruste über den ganzen Boden des Gefäfses bilden. Von dieser giefst man möglichst bald, am Besten ehe sie noch vollkommen erkaltet ist, die Mutterlauge ab, und erhält nun aus der letzteren unter Umständen noch einmal dieselbe reine Krystallisation; in der Regel aber ist das nicht der Fall, sondern meistens kann man schon in der zweiten Krystallisation mit bloſsem Auge die charakteristischen Krystallformen des disulfhydroxyazosauren Kali's *) neben den rhombischen Tafeln erkennen. Ein solches Gemenge der beiden Salze wird man natürlich stets erhalten, wenn man die zuerst ausgeschiedenen Krystalle nicht zur rechten Zeit aus der Mutterlauge entfernt; dann bleibt (wenn man die Krystalle nicht nach ihren Formen mechanisch aussuchen will, was ich im Anfang meiner Untersuchungen mehrmals wirklich ausgeführt habe) zur Trennung kein anderes Mittel übrig, als das Gemenge in kochender Kalilösung aufzunehmen und nun aus dieser Lösung in der oben beschriebenen Weise fractionirt krystallisiren zu lassen. Die als erste Ausscheidung erhaltenen Krystalle sind noch nicht ganz rein, sie enthalten immer noch mechanisch anhängendes Kali, und man muſs sie, wie ich mich durch wiederholte Analysen überzeugt habe, wenigstens drei- bis viermal aus kochendem Wasser umkrystallisiren, um dieses vollkommen zu entfernen. *Ihre Lösung reagirt* dann freilich *immer noch stark alkalisch*; allein *diese*

*) Die Entstehung dieses Salzes ist schon im ersten Theile dieser Abhandlung S. 66 erläutert worden. Daſs es trotz des längeren Kochens der Lösung unverändert bleiben konnte, ist durch die Gegenwart von freiem Kalihydrat bedingt.

Reaction gehört unbedingt dem Salze selbst an, denn vom vierten Umkrystallisiren an lieferten die Analysen der auch noch dreimal weiter umkrystallisirten Substanz vollkommen gleichbleibende Resultate. — Es sei noch erwähnt, dafs man beim langsamen Krystallisiren des reinen Salzes dasselbe oft in grofsen, vollkommen ausgebildeten Rhomboëdern erhält.

Die Krystalle des sulfazotinsauren Kali's enthalten *kein Krystallwasser*; sie können bis über 120° C. erhitzt werden, ohne eine Veränderung oder Gewichtsabnahme zu erleiden, auch lassen sie sich längere Zeit, unter Umständen monatelang, unverändert aufbewahren. In der Regel aber fangen sie 4 bis 6 Wochen nach ihrer Darstellung an, ihre Durchsichtigkeit zu verlieren, zerfallen dann allmälig und zeigen nun saure Reaction. Sind sie nicht rein, d. h. sind sie durch etwas disulfhydroxyazosaures Kali verunreinigt, so erleiden sie diese Veränderungen bälder, und in diesem Fall werden sie auch beim Erhitzen auf 100° C. schnell zersetzt. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur (über 200° C.) blähen sich die Krystalle auf, springen auseinander und geben zunächst Dämpfe von *Stickoxydgas* aus, dann entweichen *geringe Mengen von schwefliger Säure*, später folgt *schwefelsaures Ammoniak*, und endlich beim Glühen hinterbleibt, *aber ohne dafs die Masse zum Schmelzen gekommen wäre*, nach Ausgabe von *Schwefelsäuredämpfen neutrales schwefelsaures Kali*. — Beim Uebergiefsen mit concentrirter Salpetersäure wird das Salz unter *lebhafter Entwickelung von rothen Dämpfen äufserst energisch zersetzt*, und dabei der *Schwefel leicht vollständig zu Schwefelsäure oxydirt*. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt *schon in der Kälte* Dämpfe *von Stickoxydgas*.

Die Lösungen des sulfazotinsauren Kali's geben mit den Lösungen der meisten Metallsalze Niederschläge, mit Strontian- und Kalksalzen dagegen, wie schon Fremy beobachtet hat, *nicht*. Die Niederschläge scheinen jedoch keine constante

Zusammensetzung zu haben, oder sich wenigstens schnell unter theilweisem Uebergang in schwefelsaure Salze zu zersetzen. Mit dem Barytsalz, durch Fällen mit einer Chlorbaryumlösung erhalten, habe ich mich eingehender beschäftigt; doch erhielt ich bei den Analysen sehr beträchtlich differirende Resultate und das begreift sich leicht nach der Erkenntnifs folgender Reactionen. Schon sehr verdünnte kalte Lösungen von sulfazotinsaurem Kali geben sofort mit Chlorbaryum weifse klumpige Niederschläge. Setzt man zu diesen gleich nach ihrer Entstehung verdünnte Salzsäure, so lösen sie sich vollkommen klar auf, nach kurzer Zeit aber, und die Länge derselben scheint von der Concentration der Lösung abhängig zu sein, in der Regel nach 1 bis 2 Minuten trübt sich die Flüssigkeit und es scheidet sich schwefelsaurer Baryt aus *); läfst man den mit Chlorbaryum erhaltenen Niederschlag dagegen einige Zeit, etwa 10 bis 15 Minuten, mit der Fällungsflüssigkeit zusammenstehen, oder erwärmt man dieselbe zum Kochen, so erfolgt nun auf Zusatz von verdünnter Salzsäure gar *keine klare Lösung mehr*, es bleibt eine stärkere oder schwächere Trübung von schwefelsaurem Baryt. Und bringt man endlich die ausgefallene Barytverbindung direct auf ein Filter und wascht sie mit kaltem Wasser aus, so kann man nach dem Trocknen in dieser Substanz ebenfalls *nicht unbeträchtliche Mengen von schwefelsaurem Baryt* nachweisen. Thatsachen, die wohl schlagend genug die Unmöglichkeit genauer Bestimmungen darthun, und auch die von Fremy angegebene Analyse seines Kalibarytsalzes,

*) Ich benutze diese Reaction jetzt, um das sulfazotinsaure Kali auf seine Reinheit von disulfoxyazosaurem Kali zu prüfen; denn sind von dem letzteren Salz *auch nur ganz geringe Mengen* vorhanden, so tritt *fast momentan* auf den Zusatz von Salzsäure *Bildung von schwefelsaurem Baryt ein*, so dafs man dann kaum Zeit hat, nur für einen Moment die klare Lösung zu beobachten.

dessen hoher Gehalt an Base die Vermuthung einer Beimischung von schwefelsaurem Baryt schon an und für sich wahrscheinlich macht, als werthlos erscheinen lassen.

Aus einer grofsen Reihe von Analysen, deren namentlich im Anfang der Untersuchungen viele zur Prüfung des Salzes auf seine Reinheit ausgeführt wurden, hebe ich nur die folgenden hervor, zu welchen sicher ganz reine, besonders von freiem Kali freie, vier- bis fünfmal umkrystallisirte Substanz verwendet wurde:

K	33,58	33,72	33,27	33,46	33,77	33,79
N	4,54	4,8	4,83	5,01	5,20	4,91
S	21,95	22,07	22,24	22,41	22,32	22,41.

Diese Zahlen ergeben im Mittel 33,6 pC. K, 4,83 pC. N und 22,4 pC. S, und daraus folgt so genau, wie nur zu wünschen, das atomistische Verhältnifs von 5 Kalium zu 2 Stickstoff und 4 Schwefel; denn:

K	33,6	: 39 =	0,86 =	5 . 17,2
N	4,88	: 14 =	0,35 =	2 . 17,5
S	22,40	: 32 =	0,70 =	4 . 17,5.

Die Formel $K_5HN_2S_4O_{14}$ aber verlangt:

	berechnet		gefunden
K_5	195	33,85	33,60
H	1	—	—
N_2	28	4,84	4,88
S_4	128	22,22	22,40
O_{14}	224	—	—

So genau diese Zahlen übereinstimmen, so mufs ich gestehen, dafs es mich dennoch nicht wenig genirt hat, dafs trotz der so einfachen und so leicht auszuführenden Methode der Kalibestimmung *nicht ein einziges Mal* der berechnete Procentsatz von 33,85 pC. erreicht ist. Ich könnte freilich in die Dutzend von Analysen anführen, in denen über 34 pC. K gefunden wurden; allein von diesen weifs ich jetzt mit Sicherheit, dafs die für sie verwendete Substanz noch nicht hin-

reichend durch Umkrystallisiren vom anhängendem Kalihydrat befreit war, und andererseits liegen mir die Zahlen von wenigstens eben so vielen Analysen, die mit ganz reiner Substanz theils von mir, theils von Herrn Lehramtspractikanten Koch aufs Sorgfältigste ausgeführt sind, vor, in welchen der Kaliumgehalt constant zwischen 32,9 und 33,1 pC. gefunden wurde. Diese leidige Differenz hat mich lange beschäftigt und mir sehr viel Mühe und Zeit für immer wiederholte Kaliumbestimmungen gekostet. Ja eine Zeitlang war ich sogar geneigt, aus derselben eine um ein Sauerstoffatom reichere Formel für das sulfazotinsaure Kali abzuleiten (die Formel $K_5HN_2S_4O_{15}$, welche 32,95 pC. K, 4,72 pC. N und 21,62 pC. S erfordert). Allein abgesehen davon, dafs ich sicher hin, für die oben angeführten Analysen (mit 33,6 pC. K) nur solches Salz benutzt zu haben, dem *gewifs keine Spur* von *freiem* Kali mehr anhing, dafs also demgemäfs bei Annahme der letzteren Formel dem dort gefundenen *Plus von über* $^1/_2$ *pC. Kalium* jede Erklärung mangeln würde, bin ich auf Grund der gleich näher zu besprechenden Zersetzung, welche unser Salz beim Erhitzen mit Basen erleidet, zur vollsten Ueberzeugung von der Unrichtigkeit der letzteren Formel mit 15 Sauerstoffatomen gelangt, und ich glaube die geringe Differenz in dem Kaliumgehalt, wie sie meine Analysen der Formel $K_5HN_2S_4O_{14}$ gegenüber ergeben, ganz plausibel daher ableiten zu können, dafs das basisch reagirende Salz, in dem unzweifelhaft ein Theil des Kaliums, ähnlich wie im salpetrigsauren Kali, durch Sauerstoff mit dem Stickstoff verbunden, und *also gewifs nur lose* gebunden enthalten ist, beim längeren Kochen mit Wasser und besonders beim öfteren Umkrystallisiren geringe Mengen von Kali abgiebt.

Während die in der obigen Zusammenstellung der analytischen Resultate angeführten Stickstoffbestimmungen volumetrisch durch Glühen mit Kupferoxyd gemacht sind, habe

ich daneben noch eine weitere Reihe von Analysen ausgeführt, um zu bestimmen, *ob* und *wie viel Stickstoff* beim Glühen mit Natronkalk *in die Form von Ammoniak* überführbar ist. Dabei wurden 1,34; 1,45; 1,72; 1,80; 1,53; 1,51 pC. Stickstoff als Ammoniak gefunden, was *im Mittel* 1,57 pC. oder *fast genau einem Drittheil vom ganzen Stickstoffgehalt* des sulfazotinsauren Kali's entspricht. Und diese Thatsache scheint mir nun *auf das Entschiedenste die Richtigkeit der von mir gewählten Formel mit 14 Sauerstoffatomen zu beweisen*; denn *für sie erklärt sich die Ammoniakbildung und auch das Verhältnifs, dafs gerade ein Drittheil des Stickstoffs als Ammoniak auftritt, ganz natürlich* nach der folgenden Gleichung, in welcher der Einfachheit wegen statt Natronkalks Kalihydrat geschrieben ist:

$$K_5HN_2S_4O_{14} + 3\,KHO = 4\,(K_2SO_4) + H_2O + N_2H_2 \quad \text{oder}$$
$$3\,[K_5HN_2S_4O_{14}] + 9\,KHO = 12\,(K_2SO_4) + 3\,H_2O + 2\,NH_3 + 2\,N_2.$$

Für die andere Formel mit 15 Sauerstoffatomen dagegen würde die gleiche einfache Zersetzung zu dem Schlusse führen, dafs *nur freier Stickstoff und zwar der ganze Stickstoffgehalt in dieser Form* ausgegeben werden müfste; denn:

$$K_5HN_2S_4O_{15} + 3\,KHO = 4\,(K_2SO_4) + 2\,H_2O + N_2.$$

Eine Bildung von Ammoniak könnte man in diesem Falle *nur so* interpretiren, dafs *gleichzeitig Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs entständen;* und um *gerade ein Drittheil des Stickstoffs in Form von Ammoniak* abzuleiten, müfste man annehmen, dafs nach den folgenden Gleichungen:

$$3\,(N_2) + 3\,H_2O = 2\,NH_3 + N_4O_3 \quad \text{und}$$
$$N_4O_3 = N_2O + 2\,NO \quad \text{oder} = N_2 + NO + NO_2$$

entweder *neben Stickoxydul wenigstens Stickoxyd, oder neben freiem Stickstoff Stickoxyd* und *Untersalpetersäure* gebildet würden. — Während ich nun in *allen meinen sehr oft wiederholten qualitativen Versuchen* beim Schmelzen des sulfazotinsauren Kali's mit Kalihydrat *stets* Ammoniak *auf das Sicherste*

nachweisen konnte, *ist es mir nie gelungen, eine Sauerstoffverbindung des Stickstoffs dabei aufzufinden. Freies Stickstoffgas* dagegen tritt neben dem Ammoniak *stets* auf, und dessen *quantitative* Bestimmung würde am *Einfachsten* und *Sichersten* die ganze Frage erledigen; allein ich bin mit der Art ihrer Ausführung noch nicht im Reinen. Jedoch nützt auch der qualitative Nachweis des Stickstoffs doch so viel, dafs er die *Entwickelung von Stickoxydul unwahrscheinlich* macht, und darauf schliefsen läfst, dafs *wenn* Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs *wirklich gebildet* würden, diese als *Salpetersäure* oder *salpetrige Säure* in der Kalischmelze enthalten sein müfsten; *das letztere ist aber ganz sicher nicht der Fall,* und an eine Zersetzung derselben in Folge starken Erhitzens ist auch nicht zu denken, da man für die vollständige Entwickelung des Ammoniaks nicht lange und durchaus nicht auf hohe Temperatur zu erhitzen braucht.

Schon bei der Beschreibung des Salzgemenges A wurde hervorgehoben, dafs beim Kochen desselben mit Wasser, also bei der Reaction, durch welche das sulfazotinsaure Kali gebildet wird, nicht nur die in A ursprünglich enthaltene *Sulfoxyazoverbindung* eine Veränderung erleidet, sondern dafs gleichzeitig auch das *trisulfammonsaure Kali verschwindet.* Wenn nun dabei auch aufser dem *sulfazotinsauren Kali* immer noch wenigstens *ein anderes Schwefelstickstoffsalz* entsteht, das ich aber bis jetzt noch nicht genauer untersucht habe und über dessen Natur ich demnach noch nichts Näheres mittheilen kann, aufser der einen Thatsache, dafs es mit Salpetersäure rothe Dämpfe entwickelt und also den Sulfoxyazosalzen zuzurechnen sein möchte. Und wenn damit auch constatirt ist, dafs für die an und für sich schon wegen unserer vollkommenen Unkenntnifs der ursprünglich in A enthaltenen Sulfoxyazoverbindung *dunkle Reaction* noch nicht im Entferntesten *vollkommener Aufschlufs* erwartet werden kann,

so glaube ich *doch die Annahme* als im höchsten Grade *wahrscheinlich* hinstellen zu können, dafs *an der Bildung des sulfazotinsauren Kali's eben so wohl die ursprüngliche Sulfoxyazoverbindung des Gemenges A, oder wenigstens ein bei ihrer Veränderung abgespaltener Rest, wie andererseits das trisulfammonsaure Kali Theil hat.* Abgesehen von den hierfür sprechenden Gründen, die schon in den S. 65 gegebenen Reactionen angedeutet sind, weist darauf namentlich die *complicirte Zusammensetzung* des sulfazotinsauren Kali's hin; denn sondert man aus dieser die viermal vorhandene Gruppe (SO_3K) ab, so bleibt als damit verbunden der Rest (KHN_2O_2), den man sich nicht leicht einfacher als der Gruppirung $\overline{(NH)}(NO_2K)$ entsprechend constituirt denken kann, und an diesen Rest sind dann die vier Reste (SO_3K) in unsymmetrischer Weise gelagert anzunehmen, nämlich an (NH) drei, an (NO_2K) einer derselben, wie es die Formel : $\begin{matrix}\overline{(NH)} & (NO_2K)\\ \| & | \\ 3(SO_3K) & (SO_3K)\end{matrix}$ ausdrückt. Man sieht leicht, wie sich hier die eine Gruppe (NH).3(SO_3K) direct vom trisulfammonsauren Kali ableitet, während die andere Gruppe (NO_2K).(SO_3K), in der noch die bis zu einem gewissen Grade unveränderte Bindung des salpetrigsauren Kali's enthalten ist, auf eine primäre Sulfoxyazoverbindung des Gemenges A zurückzuführen ist. Auf den ersten Blick scheint diese Betrachtung vielleicht etwas gewagt, allein ich werde weiter unten bei der summarischen Zusammenstellung der Resultate, zu denen meine Untersuchungen bis jetzt geführt haben, ausführlicher entwickeln, wie ich mir die Entstehung der Schwefelstickstoffkörper aus dem salpetrigsauren Kali gradatim von der ersten Einwirkung der schwefligen Säure an abgeleitet denke; und nach den dazu dienenden einfachsten Annahmen wird die obige hypothetische Auffassung des sulfazotinsauren Kali's wohl kaum mehr etwas Ueberraschendes haben können.

Hier möchte ich übrigens noch *einen* Punkt gleich hervorheben, nämlich den, dafs die in den folgenden Abschnitten zu beschreibenden Derivate des sulfazotinsauren Kali's, welche aus einem sehr interessanten Oxydationsprocefs hervorgehen, die von mir gegebene Structurformel : $\begin{array}{ccc} (NH) & — & (NO_2K) \\ ||| & & | \\ 3\,(SO_3K) & & (SO_3K) \end{array}$ bis zu einem gewissen Grade bestätigen, dafs durch sie wenigstens der *unsymmetrischen Gruppirung der vier Gruppen* (SO_3K), *den beiden Stickstoffatomen gegenüber, eine bedeutende Wahrscheinlichkeit erwächst*, insofern unter *Ablösung* von *einem Stickstoffatom* und unter *Abspaltung von einem Molecul Schwefelsäure* aus dem sulfazotinsauren Kali *eine neue Verbindung* erhalten wird, welche *dreimal die Gruppe* (SO_3K) auf *ein Stickstoffatom* enthält.

Fremy hat in seiner Abhandlung zu wiederholten Malen hervorgehoben, dafs zwischen den Salzen, die ich im Obigen als *disulfhydroxyazosaures* und *sulfazotinsaures Kali* bezeichnet habe, ein enger Zusammenhang bestehe, indem das erstere durch Aufnahme von Kali in das letztere und das letztere beim Behandeln mit schwachen Säuren und auch bei anderen Reactionen unter Abgabe von Kali direct in das erstere übergehe : und dem entsprechend hat er diese Verbindungen als das neutrale und das basische Salz derselben Sulfazotinsäure bezeichnet. *Diefs ist jedoch durchaus nicht richtig.* Gegen die erstere Reaction, die Ueberführung des disulfhydroxyazosauren Kali's in sulfazotinsaures Salz, habe ich die widerlegenden Thatsachen schon oben S. 79 und S. 84 ausführlich mitgetheilt. Und für den umgekehrten Vorgang kann ich nur *den* Aufschlufs geben, dafs es mir mit *reinem mehrmals umkrystallisirtem* sulfazotinsaurem Kali *kein Mal*, trotz mehrfacher Wiederholung, gelungen ist, beim Behandeln der wässerigen Lösung dieses Salzes mit Kohlensäure oder

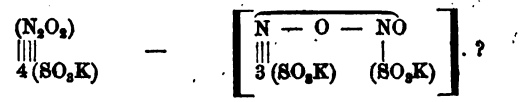
verdünnter Essigsäure eine Krystallisation von disulfhydroxyazosaurem Kali zu erhalten. Die Beobachtung Fremy's in letzterer Beziehung wird wohl ihre Erklärung einfach darin finden, dafs er es für seine Versuche mit *nicht reinem* sulfazotinsaurem Kali (damit stimmen auch seine analytischen Angaben überein) zu thun hatte, sondern mit dem direct gewonnenen, nicht weiter durch Umkrystallisiren gereinigten Salze, in dem, neben freiem Kali, wie oben ausgeführt, fast stets kleinere oder gröfsere Mengen des disulfhydroxyazosauren Salzes enthalten sind. Während nun das letztere Salz in Folge des Vorhandenseins von überschüssigem Kali (vgl. S. 79) von vorn herein seine charakteristischen Krystallformen *nicht* zeigte, traten diese auf, nachdem in der Lösung die alkalische Reaction durch die zugesetzte Säure neutralisirt war. — Und nicht anders mag es sich wohl auch mit der Entstehung der schönen Krystalle von disulfhydroxyazosaurem Kali verhalten haben, die Fremy nach dem Fällen seines Salzes mit essigsaurem Blei oder mit essigsaurem Baryt aus den von den Niederschlägen abfiltrirten Mutterlaugen erhielt, doch will ich zugeben, dafs in diesen letzteren Fällen bei der geringen Beständigkeit der sulfazotinsauren Blei- und Baryumverbindungen immerhin kleine Mengen von disulfhydroxyazosaurem Salz, bei der *jedoch durchaus nicht so einfachen Zersetzung* der ersteren *), *möglicherweise* gebildet werden *könnten*. In dieser Beziehung habe ich meine Untersuchungen nicht so genau ausgeführt, um *absolut sicher* ein Urtheil abgeben zu können, und an und für sich erscheint mir dieser Punkt auch nur von untergeordneter Bedeutung für die Beurtheilung der Natur der sulfazotinsauren Verbin-

*) Dafs diese Zersetzung immer unter Bildung von schwefelsauren Salzen erfolgt, wurde ja oben schon hervorgehoben; ob man essigsauren Baryt oder Chlorbaryum anwendet, ist gleichgültig.

dungen, insofern ja meine Formel der Sulfazotinsäure ebenfalls den Zerfall unter Bildung von schwefelsauren und disulfhydroxyazosauren Salzen leicht erklären liefse. — Von *viel gröfserer Wichtigkeit ist dagegen die zuerst besprochene Behauptung* Fremy's, dafs *das sulfazotinsaure Kali* beim Behandeln mit schwachen Säuren *vollständig* und *geradeauf in disulfhydroxyazosaures Kali* übergeführt werden könne, und wenn mit Bezug hierauf Fremy (a. a. O. S. 328) sagt: *„Es bedarf etwa 2 bis 3 Stunden, um 30 Grm. basisches (sulfazotinsaures) Salz in dieser Weise* (durch Einleiten von Kohlensäure) *in neutrales* (disulfhydroxyazosaures) *überzuführen", so mufs ich auf Grund meiner mit durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigtem Salz angestellten, oftmals wiederholten Versuche die Richtigkeit dieser Angabe direct in Abrede stellen.*

Oxysulfazotinsaures Kali : $K_4N_2S_4O_{14}$.

(Sulfazotinsaures Kali Fremy's.)



Auflösungen von sulfazotinsaurem Kali nehmen beim vorsichtigen Behandeln mit schwachen Oxydationsmitteln eine *intensive violett-blaue Farbe* an, und beim Erkalten scheidet sich daraus *das neue Salz, das ich oxysulfazotinsaures Kali* nenne, *in gelben, in der Regel warzenförmig gruppirten Krystallnadeln* aus. Am besten wendet man, wie schon Fremy angegeben hat, Bleisuperoxyd oder Silberoxyd für diese Reaction an, jedoch wird sie auch durch Chlor und Jod hervorgebracht. — Zur Darstellung des gelben Salzes übergiefse ich in einem gröfseren Reagensrohr reines sulfazotinsaures Kali mit etwa seinem fünffachen Volum destillirten Wassers, setze etwas Bleisuperoxyd hinzu, und erwärmte

unter fortwährendem Schütteln und Bewegen auf eine Temperatur von nicht über 40° C.; dann ist nach ganz kurzer Zeit das sulfazotinsaure Kali gelöst, und die Lösung hat eine intesive, fast rein blaue Farbe angenommen. Sie wird schnell durch ein kleines Filterchen filtrirt und zum Krystallisiren in's Kalte gestellt; nach 1 bis 2 Stunden ist sie dann schon fast ganz farblos geworden, und neben sehr geringen Mengen eines ganz klein krystallisirten, an den Wänden des Krystallisationsgefäfses anhaftenden farblosen Salzes ist eine reichliche Krystallisation gelber Nadeln entstanden, die schnell zwischen Fliefspapier abgepreſst, leicht rein erhalten werden kann. — Um ein gutes Resultat zu erzielen, ist es jedoch nöthig nur kleine Mengen, höchstens 4 bis 5 Grm. sulfazotinsaures Salz auf einmal zu verarbeiten, weil sonst dieses entweder nicht vollkommen zur Zersetzung gebracht wird, oder andererseits die Einwirkung des Superoxyds leicht zu weit geht, in beiden Fällen aber neben den gelben Nadeln noch andere Krystalle ausgeschieden werden, von denen die ersteren auch durch vorsichtiges Umkrystallisiren nicht zu trennen sind. Verfährt man vorsichtig nach der gegebenen Vorschrift, namentlich unter Einhaltung der Temperatur von 40° C., so geht die Reaction glatt vor sich *). Die Flüssigkeit wird *stark alkalisch*, indem ein Molecul Kalihydrat in freiem Zustand abgeschieden wird. *Schwefelsäure* wird *nicht* gebildet, auch in dem Rückstand der Bleioxyde ist, wenn der Versuch genau ausgeführt wird, nach dem Auswaschen *keine Spur*

*) Die geringe Menge des klein krystallisirten Salzes rührt offenbar von der Zersetzung durch das Filtrirpapier her. In Versuchen, in denen ich nicht filtrirte, sondern einfach einen Theil der Lösung abgofs, erhielt ich dasselbe nicht; doch scheint mir das Filtriren vortheilhafter, weil man sonst zu viel von der Lösung verloren geben mufs. — Die Zersetzung durch das Papier ist eine höchst unbedeutende.

von Schwefelsäure nachzuweisen; der Vorgang entspricht offenbar der folgenden Gleichung:

$$K_3N_2HS_4O_{14} + O = K_4N_2S_4O_{14} + KHO.$$

Mit Silberoxyd ist, wie ich mich des Oefteren überzeugte, die Reaction die nämliche, nur ziehe ich Bleisuperoxyd vor, einmal weil dieses leichter rein in gröfserer Menge zu haben ist, dann aber namentlich auch, *weil man mit ihm die richtige Ausführung sicherer in der Hand hat.* Silberoxyd wirkt schon in der Kälte ein, und wenn man einen Ueberschufs desselben nur einige Zeit mit der Lösung in Berührung läfst, so wird diese weiter dadurch verändert. Daher mag es denn auch wohl rühren, dafs Fremy, der mit Vorliebe Silberoxyd angewendet zu haben scheint, zu einer *total irrigen Ansicht* über den ganzen Procefs gelangt ist. Fremy meint nämlich, *das sulfazotinsaure Salz würde dabei direct in* zwei *neue Salze und in Schwefelsäure* gespalten; während ich mit Sicherheit nachweisen konnte, dafs *direct* als *erstes und einziges Product der Oxydation*, entsprechend der obigen Gleichung, *nur oxysulfazotinsaures Kali* entsteht, und dafs das *zweite Salz*, welches Fremy *als das andere, gleichzeitig neben Schwefelsäure bei der Oxydation entstehende Spaltungsproduct betrachtet* (er nennt es metasulfazilinsaures Kali, unten wird es als trisulfoxyazosaures Kali beschrieben werden), *erst durch secundäre Zersetzung*, die auch *ohne* die Gegenwart von Oxydationsmitteln erfolgt, *aus dem oxysulfazotinsauren Kali sich bildet.*

Die Krystalle des oxysulfazotinsauren Kali's sind wasserfrei; die Analysen ergeben für die umkrystallisirte, bei 100° C. getrocknete Substanz die folgenden Resultate:

		gefunden				
	berechnet	I.	II.	III.	IV.	V.
K_4	29,10	29,31	29,40	29,02	28,93	28,97
N_2	5,22	5,20	5,31	5,47	—	—
S_4	23,88	23,91	24,0	23,63	23,74	—
O_{14}	41,80	—	—	—	—	—

Das Salz ist ungemein unbeständig. Beim Ansäuern oder Kochen seiner Lösung verschwindet die blaue Farbe schnell, das Gleiche ist der Fall beim Zusammenkommen derselben mit leicht oxydirbaren Substanzen. Die Untersuchungen über die Einwirkung reducirender Mittel, das Studium der dabei entstehenden Verbindungen habe ich begonnen, jedoch, ohne bis jetzt sichere Resultate erhalten zu haben, für günstigere Zeit verschieben müssen. Im festen Zustand zerfällt die Verbindung ebenfalls leicht, oft ohne dafs man einen Grund dafür angeben könnte; so ist es mir mehrmals begegnet, dafs von einem frisch dargestellten Präparate, das zum Trocknen auf Fliefspapier in einzelnen Partieen ausgebreitet war, auf demselben Papierbausch unter derselben Glocke der eine Theil der gelben Krystalle vollkommen zersetzt, und zu einer weifsen, durch Gasentwickelung aufgeblähten Masse zerfallen war, während dicht daneben liegende Krystallhaufen vollkommen unversehrt blieben; das Hinzukommen von Staub scheint die Zersetzung sehr zu beschleunigen. Bei diesem freiwilligen Zerfallen entwickeln sich Gase, unter denen unbedingt Stickoxydgas ist; wahrscheinlich ist dasselbe auch bei der Zersetzung der Lösung durch Erhitzen der Fall, doch ist, wie überhaupt, namentlich hier schwer Genaueres über die Natur dieser gasförmigen Producte anzugeben, da man natürlich immer nur mit verhältnifsmäfsig sehr geringen Mengen die Reactionen studiren kann. — Beim Erhitzen der trockenen Substanz erfolgt schon bei 115 bis 120° C. unter schwachem Aufpuffen Zersetzung, von Gasentwickelung begleitet; ob, wie Fremy angiebt, dabei Ammoniakdämpfe auftreten, wage ich nicht zu behaupten, wenn es der Fall ist, so bilden sich jedenfalls nur Spuren von Ammoniak. Beim Glühen mit Natronkalk oder Kalihydrat wird jedoch *sicher stets Ammoniak* entwickelt, und zwar, wie quantitative Analysen ergaben, ungefähr in dieser Form ein *Sechstheil* des

Stickstoffgehaltes — gefunden wurden in drei Bestimmungen 0,93, 0,91 und 0,87 pC. Stickstoff als Ammoniak. — Auf den ersten Blick erscheint diese Thatsache gewifs im höchsten Grade auffallend, wenn man bedenkt, dafs in der Verbindung *kein Wasserstoff*, dagegen die *nöthige Menge* von *Sauerstoff* enthalten ist, um die Gruppen (SO_3K) in schwefelsaure Verbindungen überzuführen, und man sollte a priori die Zersetzung nach der Gleichung erwarten :

$$K_4N_2S_4O_{14} + 4(KHO) = 4(K_2SO_4) + 2(H_2O) + N_2;$$

Allein so einfach verläuft die Zersetzung nicht, und die richtige Erklärung, die übrigens bei der grofsen Unbeständigkeit des oxysulfazotinsauren Kali's ziemlich nahe liegt, wird wohl *die* sein, dafs dieses Salz zuerst unter Abgabe der Hälfte seines Stickstoffgehaltes und Ausscheidung von schwefelsaurem Kali nach der weiter unten gegebenen Gleichung in *trisulfoxyazosaures Kali* übergeführt wird; diese letztere Verbindung entwickelt aber beim Erhitzen mit Kalihydrat einen *Drittheil* ihres Stickstoffgehaltes in *der Form von Ammoniak* in ganz normaler Weise, und da in *ihr nur noch die Hälfte* des Stickstoffs des oxysulfazotinsauren Kali's enthalten ist, *so stimmt damit ganz vollständig überein, dafs von diesem gerade* $^1/_6$ *Stickstoff als Ammoniak auftritt.* Uebrigens hege ich keinen Zweifel, dafs es bei der Sicherheit der Ammoniaknachweisung gelingen wird, unter den Zersetzungsproducten, die das oxysulfazotinsaure Kali beim Erhitzen mit Kali oder Natronkalk liefert, auch die eine oder andere Sauerstoffverbindung des Stickstoffs nachzuweisen.

Beim frewilligen Zerfall der festen Krystalle, beim Erhitzen derselben auf nicht zu hohe Temperatur und eben so beim Kochen der wässerigen Lösung wird nun immer unter Austritt *eines Viertheils des Schwefels in Form von saurem schwefelsaurem Kali* und unter Entwickelung von, wie gesagt, noch nicht bestimmten gasförmigen Stickstoffverbin-

dungen, die der Hälfte des Stickstoffgehaltes entsprechen, *ein neues Schwefelstickstoffsalz* gebildet, das leicht aus seiner wässerigen Lösung krystallisirt erhalten werden kann. — Ich nenne dasselbe seiner Zusammensetzung entsprechend:

Trisulfoxyazosaures Kali: $K_3NS_3O_{10}$.
(Metasulfazilinsaures Kali Fremy's.)

$$\begin{matrix} NO \\ \| \\ 3\,(SO_3K) \end{matrix}$$

Seine Bildung erfolgt, von einer genauen Angabe der entstehenden gasförmigen Stickstoffverbindungen abgesehen, nach der Gleichung:

$$2\,(K_4N_2S_4O_{14}) + H_2O = 2\,(KHSO_4) + 2\,(K_3NS_3O_{10}) + N_2O\ ^*).$$

In gleicher Weise erhält man dieses Salz direct aus dem sulfazotinsauren Kali, wenn man die Lösung des letzteren mit Bleisuperoxyd oder Silberoxyd längere Zeit oder bis zum Kochen erwärmt; doch ist dabei nach dem oben Gesagten offenbar das Oxydationsmittel *nur für die Bildung des oxysulfazotinsauren Salzes von Bedeutung* und *für die Ueberführung dieses letzteren in unser neues Salz*, gering gesagt, überflüssig. Jedenfalls darf man den Ausspruch Fremy's, es sei das trisulfoxyazosaure Kali das Endproduct der Einwirkung von Silberoxyd auf sulfazotinsaures Kali, wenn man ihn überhaupt gelten lassen will, nicht so auffassen, als ob dieses Salz das Product einer weitergehenden Oxydation sei.

---

*) Die Richtigkeit dieser Gleichung fand ich durch Bestimmungen der Schwefelsäuremenge bestätigt, welche beim Kochen der wässerigen Lösung gebildet wird; dazu braucht man nur eine gewogene Menge des Salzes bis zum Farbloswerden mit Wasser zu kochen und mit Chlorbaryum zu fällen: das trisulfoxyazosaure Kali wird dadurch nicht gefällt. — Zwei so ausgeführte Bestimmungen ergaben 6,10 und 6,03 pC. Schwefel als Schwefelsäure; die obige Gleichung verlangt 5,97 pC.

Das trisulfoxyazosaure Kali ist in kochendem Wasser leicht löslich, es kann längere Zeit in dieser Lösung, ohne Veränderung zu erleiden, gekocht werden, und krystallisirt beim Erkalten derselben in glänzenden, durchsichtigen, farblosen, meist sehr regelmäfsig ausgebildeten rhombischen Tafeln, die den Krystallen des sulfazotinsauren Kali's sehr ähnlich sind. Diese Krystalle enthalten Krystallwasser, das bei 100° C. leicht entweicht. Sie entsprechen der Formel: $K_3NS_3O_{10} + H_2O$:

	berechnet	gefunden I.	II.	III.	IV.
K_3	28,88	28,63	28,55	28,67	28,79
N	3,45	3,24	—	—	3,31
S_3	23,70	—	—	23,69	23,76
O_{10}	39,53	—	—	—	—
H_2O	4,44	5,04	5,20	5,01	4,71

Die Analysen des bei 100° C. getrockneten Salzes ergaben:

	berechnet	gefunden I.	II.	III.	IV.	V.
K_3	30,23	30,01	30,12	29,97	30,24	30,12
N	3,62	3,62	3,71	—	—	—
S_3	24,80	24,72	24,67	24,85	—	—
O_{10}	41,35	—	—	—	—	—

Beim Erhitzen mit Natronkalk wird aus dem Salz genau *der dritte Theil* des Stickstoffs *in Form von Ammoniak erhalten*; vier Bestimmungen ergaben 1,34, 1,25, 1,29, 1,21 pC. Ammoniak, — eine Zersetzung, die ganz normal der folgenden Gleichung entspricht:

$$K_2NS_3O_{10} + 3(KHO) = 3(K_2SO_4) + H_2O + NH \text{ oder}$$
$$3[K_2NS_3O_{10} + 3(KHO)] = 9(K_2SO_4) + 3(H_2O) + NH_3 + N_3.$$

Das eingehendere Studium dieses Salzes und seiner weiteren Zersetzungen mufs ich mir für später vorbehalten, da ich fast das ganze Material, das ich bis jetzt zur Ver-

fügung hatte, für die analytischen Untersuchungen verbraucht habe; und zwar glaubte ich diesen um so gröfseren Werth beilegen zu müssen, als mit der genau festgestellten Zusammensetzung dieses trisulfoxyazosauren Kali's eine sichere Grundlage für die Auffassung des sulfazotinsauren sowohl, wie des oxysulfazotinsauren Salzes gewonnen ist. Denn dafs die genetischen Beziehungen dieser drei Salze untereinander *directe, glatte* und *höchst einfache* sind, das ist wohl *nicht in Abrede* zu stellen, nachdem ich bewiesen habe, dafs bei der Oxydation des sulfazotinsauren Salzes zu oxysulfazotinsaurem Kali bei vorsichtig geleiteter Reaction *keine Schwefelsäure* gebildet wird, und dafs bei dem Uebergang des letzteren in das trisulfoxyazosaure Salz *genau ein Viertheil des Schwefels* als Schwefelsäure und die Hälfte des Stickstoffs ausgeschieden wird. Dannmufs aber auch weiter gerechtfertigt erscheinen, aus der Formel des trisulfoxyazosauren Kali's einen Schlufs auf die Gruppirung der Schwefel- und Stickstoffatome in den beiden anderen Salzen zu ziehen, und wie es in den oben angeführten Formeln geschehen ist, in denselben eine *unsymmetrische Bindung der vier Schwefelatome den zwei Stickstoffatomen* gegenüber anzunehmen.

Mit den acht Schwefelstickstoffsalzen, die ich bis jetzt genauer studirt und beschrieben habe, ist uns die Kenntnifs von gewifs erst einem kleinen Theil der Verbindungen erschlossen, welche in diese interessante Körperklasse gehören. Denn aufser den fünf weiteren Verbindungen, deren Bildung in der vorstehenden Abhandlung mehr oder weniger kurz angedeutet ist, existiren sicher noch viele andere Schwefelstickstoffkörper, die auf anderen Wegen, z. B. durch Einleiten von Stickoxyd in alkalische Lösungen von schwefligsaurem Kali u. s. w., dargestellt werden können, und eben

so scheinen auch die interessanten Producte, welche beim Zusammenkommen von concentrirter Schwefelsäure mit verschiedenen Oxydationsproducten des Stickstoffs erzeugt werden, hierher gerechnet werden zu müssen; allein dennoch glaube ich, im Allgemeinen wenigstens, schon jetzt durch die Resultate meiner Untersuchungen zu den wesentlichsten Gesichtspunkten geführt zu sein, welche einen ziemlich klaren Einblick in dieses bisher noch dunkele Gebiet der Chemie gestatten. — Bleiben wir dafür zunächst bei unserer Reaction der gegenseitigen Einwirkung von salpetriger und schwefliger Säure in alkalischer Lösung stehen, so ergiebt sich dafür die Auffassung *als die einer Reduction der ersteren, ohne dafs jedoch dabei die letztere einer vollständigen Oxydation zu Schwefelsäure anheimfiele. Zugleich aber spielt*, wie ich schon früher hervorhob, *der Uebergang des dreiwerthigen Stickstoffs der salpetrigen Säure in fünfwerthigen Stickstoff eine nicht unerhebliche Rolle, und für die erste Einleitung der ganzen Reaction ist vielleicht gerade das Letztere ein Hauptmoment.* Wie nämlich die salpetrigsauren Salze durch Sauerstoffaufnahme unter geeigneten Umständen leicht in Salpetersäureverbindungen übergehen, so ist es gewifs nicht schwer, sich zu denken, dafs diesem Streben in gleicher Weise durch Assimilirung von einem Molecul schwefliger Säure Genüge geleistet werden kann, zumal ja die letztere gleichfalls die Neigung, noch weitere zwei Atomitäten zu binden, in hervorragendem Mafse zeigt. So müssen die beiden in den folgenden Gleichungen ausgedrückten Vorgänge in gewisser Hinsicht als analog erscheinen:

$$NO_2K + O = NO_3K.$$

$$NO_2K + SO_2 = SO_2.NO_2K.$$

Und in der That halte ich es für durchaus nicht unwahrscheinlich, dafs unter den beim Zusammentreffen von schwefliger Säure und salpetrigsaurem Kali direct entstehen-

den Producten eine solche Verbindung von der letzteren Formel : $SO_2.NO_2K$ auftritt; eine Verbindung, die sich unter günstigen Versuchsbedingungen vielleicht ganz leicht isoliren läfst. In unseren Versuchen bei der Gegenwart des vielen freien Kalihydrats jedoch wird dieselbe natürlich nicht lange bestehen können, sondern, wie ich mir denke, unter Aufnahme eines weiteren Moleculs schwefliger Säure in die Verbindung $(NO_2K).2(SO_2K)$ übergehen, wobei dann selbstverständlich Wasserstoff aus dem an der Reaction Theil nehmenden Kalihydrat ausgeschieden werden mufs, nach der Gleichung :

$$SO_2.NO_2K + SO_2 + 2KHO = (NO_2K).2(SO_2K) + H_2$$

Und *damit wäre nun die Einleitung zu dem wirklichen Reductionsprocesse gegeben.* Den Wasserstoff selbst kann man sich weiter in der verschiedensten Weise auf das neugebildete Salz, oder auf die demselben vorhergehende Verbindung $(NO_2K).SO_2$, oder endlich auf unverändertes salpetrigsaures Kali, entweder für sich, oder in Gemeinschaft mit neu hinzutretender schwefliger Säure, wirkend denken; man wird sich wahrscheinlich nicht leicht ein *complicirteres Bild* von den unter verschiedenen Verhältnissen vor sich gehenden chemischen Processen machen, *als es in der That der Wirklichkeit entspricht.* — Allmälig bilden sich dabei so viel Schwefelstickstoffsalze, dafs diese in der verhältnifsmäfsig geringen Menge Flüssigkeit nicht mehr gelöst bleiben können, und die schwerlöslichsten beginnen sich auszuscheiden. Dafs es für die entstehenden Ausscheidungen natürlich nicht gleichgültig sein kann, ob die Lösung von aufsen gekühlt wird oder nicht, ob ursprünglich eine verdünntere oder concentrirtere Lösung angewandt war, endlich ob man beim Beginn der Ausscheidung das Zuleiten von schwefliger Säure unterbricht oder nicht, bedarf wohl kaum der Erwähnung. In gleicher Weise macht es einen grofsen Unterschied in Betreff des zu

erzielenden Productes, einen wie grofsen Ueberschufs von freiem Kalihydrat man unter sonst gleichen Umständen von vorn herein angewendet hat, oder nachträglich noch zusetzt. Kurz eine sehr lange Reihe von genauen Untersuchungen steht mir in dieser Hinsicht noch bevor. Aber wenn ich auch bis jetzt nur für die sichere Darstellung der beiden oben beschriebenen Salzgemenge A und B ganz präcise Angaben machen konnte, so habe ich doch andererseits wenigstens so viel mit nicht geringerer Sicherheit zu erfahren Gelegenheit gehabt, dafs unter veränderten Umständen die Mannigfaltigkeit der entstehenden Producte eine überaus grofse ist.

In dem Salzgemenge A, das bei verhältnifsmäfsig frühem Unterbrechen der Einleitung von schwefligsaurem Gas erhalten wird und das beim Kochen mit Wasser unter Verschwinden des trisulfammonsauren Kali's in *sulfazotinsaures Kali* verwandelt wird, denke ich mir beispielsweise ein ähnliches Salz, wie das von der Formel $(NO_3K).2(SO_3K)$ enthalten, und danach wird man leicht verstehen können, wie die oben für das sulfazotinsaure Kali abgeleitete Bildungsweise aufzufassen ist, und wie für dasselbe Salz auch aus der fortgesetzten Behandlung der Lösung mit schwefliger Säure in ähnlicher Weise seine Entstehung abgeleitet werden kann. — Weiter aber glaube ich, dafs unter den direct beim Einleiten von schwefliger Säure in die alkalischen Lösungen von salpetrigsaurem Kali sich bildenden Producten *auch solche von bedeutend complicirterer Zusammensetzung sind, solche die*, wie das ja auch für das sulfazotinsaure und das oxysulfazotinsaure Kali gilt, *mehrere unter einander verbundene* Stickstoffatome im Molecul enthalten. Allein darüber kann ich noch keine bestimmten Mittheilungen machen, diese Verbindungen mufs ich meinen späteren Untersuchungen vorbehalten; sie werden, so hoffe ich, den interessantesten Theil dieser Arbeiten bilden, indem sie uns mit einer neuen Reihe von

Stickstoffverbindungen bekannt zu machen erwarten lassen, die den sogenannten organischen Kohlenstoffverbindungen in mancher Hinsicht an die Seite zu stellen sind.

Um eine bessere Uebersicht über die Schwefelstickstoffkörper, soweit sich dieselben in meiner früheren und in der obigen Abhandlung beschrieben finden, zu gestatten, habe ich dieselben vorläufig in drei Classen eingetheilt, die ich als:

1) *sulfammonsaure* Salze,
2) *sulfoxyazosaure* Salze,
3) *sulfaminsaure* Salze

bezeichnet habe. Dazu mufs ich hier jedoch *ausdrücklich bemerken, dafs ich diese Eintheilung nur als eine provisorische, die für die bessere Sichtung allein des bis jetzt factisch bekannten Materials dienen soll, betrachte.* Ich könnte schon jetzt Thatsachen, die mir noch während meiner neueren Untersuchung bekannt geworden sind, anführen, welche *mich selbst von der Unzulänglichkeit dieser Eintheilung überzeugt* haben, und welche es mir *entschieden nothwendig* zu machen scheinen, eine *bei Weitem gröfsere Anzahl von Gruppen* für die Schwefelstickstoffverbindungen zu unterscheiden. — Allein ich möchte hier nicht gerne eine Eintheilung zu Grunde legen, die, *vor der Hand wenigstens*, nur auf theoretischer Speculation beruht, und die sich *noch nicht* durch genaue Beschreibung wenigstens einzelner Glieder für eine jede Abtheilung begründen läfst. Uebrigens *allgemeine Gesichtspunkte* dafür, wie ich mir *für später* die Classificirung der Schwefelstickstoffkörper als passend und geeignet denke, werde ich im Folgenden kurz andeuten.

1) *Sulfammonsaure Verbindungen.* Sie enthalten nur *fünfwerthigen* Stickstoff, und zwar aufser dem Reste (SO_3K) *nur mit Wasserstoff verbunden.* — Beim Erhitzen mit Natronkalk oder Kali wird der *ganze* Stickstoffgehalt in Form von *Ammoniak* erhalten. — *Sauerstoffverbindungen* des Stickstoffs

entstehen aus ihnen *nicht*. — Bekannt sind drei hierhergehörige Verbindungen, nämlich: *Tetrasulfammonsaures Kali*, $NH.4(SO_3K)$, *trisulfammonsaures Kali*, $NH_2, 3(SO_3K)$, — und *disulfammonsaures Kali*, $NH_3, 2(SO_3K)$. — Das Monosulfammonsaure Kali $NH_4.(SO_3K)$ würde mit schwefligsaurem Kali-Ammoniak gleich zusammengesetzt und wahrscheinlich identisch (?) sein.

2) *Sulfoxyazosaure Verbindungen*. Sie enthalten gleichfalls *fünfwerthigen* Stickstoff, aber aufser mit dem Reste (SO_3K), wenigstens zum Theil, *mit Sauerstoff verbunden*. — Beim Glühen mit Natronkalk wird *nur ein Theil des Stickstoffs in die Form von Ammoniak* übergeführt, und zwar, wie es scheint, *immer ganz normal*, gerade *dem Wasserstoffgehalt* entsprechend, *welcher* nach der Oxydation der Reste (SO_3K) zu schwefelsaurem Salze *entweder aus der Verbindung selbst, oder aus dem an der Zersetzung betheiligten Wasser* resultirt; so dafs stets neben Ammoniak *freier Stickstoff*, aber *keine Sauerstoffverbindung des Stickstoffs* bei dieser Reaction auftritt, — die einzige scheinbare Ausnahme hiervon, nämlich die scheinbar abweichende Zersetzung des oxysulfazotinsauren Kali's, hat schon oben (S. 209) ihre, wohl genügende, Erklärung gefunden. *Bei geeigneten Reactionen entwickeln die sulfoxyazosauren Salze Stickoxydgas*. — Hierher gehören: *disulfhydroxyazosaures Kali*, $NOH.2(SO_3K)$, — *trisulfoxyazosaures Kali*, $NO.3(SO_3K)$, — *sulfazotinsaures Kali*, $(N_2HKO_2).4(SO_3K)$, — *oxysulfazotinsaures Kali*, $N_2O_2.4(SO_3K)$.

Das erstere dieser Salze könnte man seiner Zusammensetzung nach wohl auch für eine Verbindung des dreiwerthigen Stickstoffs halten, und demgemäfs als Disulfhydroxylaminsaures Kali bezeichnen; allein mit dieser Auffassung stehen die Eigenschaften dieses Salzes *nicht im Entferntesten* im Einklang: Denn *vor Allem* geht ihm einmal *die für das*

Hydroxylamin und seine Derivate so characteristische Fähigkeit, auf leicht reducirbare Metalloxyde *reducirend zu wirken, vollkommen ab*; und weiter ist das Verhalten des disulfhydroxyazosauren Kali's, *unter dem Einfluſs von freien Basen an Beständigkeit zuzunehmen, durch die Gegenwart von Säuren aber augenblicklich zersetzt zu werden, gerade entgegengesetzt dem Verhalten, welches sich,* nach meinen Mittheilungen über das sulfhydroxylaminsaure Kali, *für die Hydroxylaminderivate* ableitet.

Was ferner das sulfazotinsaure Kali anbetrifft, so wird man namentlich unter Berücksichtigung der im Obigen für dasselbe abgeleiteten Structurformel leicht zu dem Schlufs gelangen, *daſs es streng genommen nicht in diese Classe der sulfoxyazosauren Salze paſst, daſs es vielmehr ein Zwischenglied zwischen diesen und den sulfammonsauren Salzen oder eigentlich eine Vereinigung beider Gruppen bildet.* Man wird, glaube ich, mit Beziehung auf diese Verhältnisse später, wenn einmal mehr derartiger complicirter Verbindungen bekannt geworden und untersucht sind, *die* Schwefelstickstoffkörper, welche *nur 1 Atom Stickstoff* enthalten, von *denjenigen*, welche *2 oder mehr Atome Stickstoff im Molecul enthalten*, trennen, und für die letzteren zunächst neben *sulfodiammonsauren und sulfoxydiazosauren* Salzen auch noch *eine Zwischengruppe* zwischen beiden annehmen müssen.

3) *Sulfaminsaure Verbindungen.* Unter diesem Namen fasse ich vor der Hand *alle Schwefelstickstoffkörper* zusammen, welche *dreiwerthigen* Stickstoff enthalten; bekannt ist bis jetzt *nur ein einziger* derselben, nämlich das *sulfhydroxylaminsaure Kali*, $NOH_2.(SO_3K)$. — Allgemeine Reactionen dieser Gruppe anzugeben bin ich deshalb auch nicht im Stande, und ich glaube sogar, daſs was diese, wie z. B. das Verhältnifs der Ammoniakentwickelung beim Glühen mit Basen u. s. w. anbetrifft, *so für diese ganze Gruppe gar keine*

Uebereinstimmung bestehen wird, sondern dafs, sobald weitere Verbindungen, wie namentlich das eigentliche *sulfaminsaure Kali*, $NH_2.(SO_3K)$, oder *das disulfaminsaure Kali*, $NH.2(SO_3K)$, *entdeckt werden, eine weitere Trennung dieser Gruppe in Unterabtheilungen* erfolgen mufs. Das Princip, das für diese weitere Eintheilung anzuwenden wäre, läfst sich wohl schon aus dem bisher Gesagten mit Leichtigkeit abstrahiren, und ich will hier um so weniger davon reden, als mir die Bekanntschaft mit der Sulfaminsäure u. s. w. wenigstens auf den Wegen, die ich bis jetzt verfolgt habe, leider noch nicht so nahe bevorzustehen scheint.

Noch während ich mit den im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen beschäftigt war, erschien die neuere Mittheilung Fremy's über die salpetrige Säure *), aus der mich natürlich der Theil, welcher über die Reduction dieser Säure, speciell bei Einwirkung von schwefliger Säure, handelte, ganz besonders interessiren mufste, da ich selbst schon zu dem Entschlufs gelangt war, die Einwirkung von schwefliger Säure auf salpetrige Säure *unter Ausschlufs der Gegenwart von Kali* zu studiren. Die wesentlichen Resultate, zu denen Fremy bei dieser Reaction gelangt ist, nämlich die *Entstehung von Ammoniak und Stickoxydgas,* resp. *Stickoxydul, stimmen*, das bedarf eigentlich kaum mehr der Erwähnung, *auf das Vollkommenste mit den Ansichten* überein, die ich über die Entstehung der Schwefelstickstoffkörper entwickelt habe. Nur die Angabe Fremy's, dafs bei der Einwirkung der beiden freien Säuren aufeinander in der Kälte *dieselben* Schwefelstickstoffsäuren erzeugt würden, deren Kalisalze sich bei Gegenwart dieser Base bilden, scheint mir eine mehr als gewagte Hypothese zu sein; denn einmal scheinen diese Säuren (soweit ich bis jetzt mit Sicherheit

*) Compt. rend. LXX, 61; vgl. Zeitschr. Chem., N. F., VI, 138.

sagen kann mit einziger Ausnahme der Sulfhydroxylaminsäure, die aber, wie ich oben gezeigt habe, *nicht direct*, sondern erst *auf dem Umwege von wenigstens zwei secundären Processen* erhalten werden kann) *überhaupt ohne Gegenwart von Base* (und zwar genügt nicht einmal die Gegenwart von *allen* Basen) *nicht existenzfähig* zu sein, und dann zerfallen diese Säuren, wenn sie aus ihren Salzen in freien Zustand versetzt werden, sicher *nicht* so, daſs aus *derselben zugleich* Ammoniak und Stickoxyd erhalten werden könnte. — Man müſste also bei der in der Kälte stattfindenden Einwirkung, die doch sicher keine tiefer gehende sein kann, wenigstens *eine* Sulfammonsäure und *eine* Sulfoxyazosäure neben einander erhalten. Das ist aber gewiſs im höchsten Grade unwahrscheinlich, und im Uebrigen ist ja von Fremy auch *nicht die geringste Thatsache* angeführt worden, welche seine Hypothese stützen könnte. Ich glaube, daſs in der Kälte salpetrige und schweflige Säure *sich direct mit einander vereinigen* zu Verbindungen von der Zusammensetzung $N_2O_3 . SO_2$ und $N_xO_3 . 2SO_2$ *), die man wahrscheinlich (und in dieser Richtung bin ich jetzt mit Versuchen beschäftigt) erhalten kann, wenn man die *Gase trocken* zusammenbringt, die sich aber mit nicht abgekühltem Wasser oder mit Basen *sofort weiter umsetzen*, mit dem ersteren unter Bildung von Stickoxyd (oder Stickoxydul oder Stickoxyd und Ammoniak) und Schwefelsäure, mit den letzteren dagegen unter Bildung von Schwefelstickstoffsalzen.

Von besonderem Interesse scheint es mir weiter, *die Mengen von Ammoniak zu bestimmen*, die sich bei der Einwirkung der beiden Säuren in der Wärme bei Gegenwart

*) Natürlich sind auch diese Verbindungen Schwefelstickstoffkörper; aber eben so sicher, wie dieses der Fall ist, repräsentiren sie *nicht die Säuren*, deren Salze wir als Schwefelstickstoffsalze bezeichnen.

von Wasser unter verschiedenen Umständen neben Stickoxyd bilden, und ich hoffe mittelst dieser Versuche, deren Ausführung ich eben in Angriff genommen habe, weitere Belege für meine Anschauungen über die Natur der Schwefelstickstoffsalze liefern zu können. — Bei Gegenwart von Kali (mehr als zur Neutralisation der salpetrigen Säure nöthig ist) gelingt es *nie*, auch nicht beim *noch so langen Einleiten* von schwefliger Säure, *Ammoniak in nachweisbarer Menge* zu erhalten. Das kann ich nach öfters wiederholten Versuchen mit aller Sicherheit angeben. — Leitet man die schweflige Säure *langsam ein* und *kühlt ab*, so resultirt schliefslich nur trisulfammonsaures und disulfammonsaures Kali, und die nun fortgesetzt zugeführte schweflige Säure geht *unverändert* durch die Flüssigkeit, sie vermag *auch nicht in der Hitze* diese Salze zu zerlegen. — Leitet man andererseits die schweflige Säure *möglichst heifs und in möglichst schnellem Strom* in die alkalische Lösung von salpetrigsaurem Kali, *ohne* zu kühlen, so tritt nach einiger Zeit *lebhafte Entwicklung von Stickoxydgas ein, aber Ammoniak ist auch in diesem Falle nicht nachzuweisen.* — Durch Kochen der sulfammonsauren Salze mit *Schwefelsäure* erhält man dagegen, wie früher nachgewiesen, *leicht Ammoniak*, und in dieser Beziehung bedarf es für die Uebereinstimmung meiner Versuche mit den neueren Angaben Fremy's keiner weiteren Erklärung.

Freiburg i. Br., Juni 1870.

Ueber die Zersetzung des Acroleïnammoniaks durch trockene Destillation;

von *Demselben**).

Vor einiger Zeit hat Baeyer**) Untersuchungen über die Synthese der Basen aus der Pyridinreihe veröffentlicht, in denen er das Picolin als ein Destillationsproduct des Acroleïnammoniaks nachweist. Diese Mittheilungen haben mich veranlafst, meine früheren***) Untersuchungen über den letzteren Gegenstand wieder aufzunehmen, zunächst um festzustellen, ob die von mir beschriebene Base wirklich, wie es Baeyer vermuthet und wie es auch die von mir ausgeführten Analysen nicht unwahrscheinlich erscheinen lassen, ebenfalls Picolin gewesen ist. — Da ich von dem Platindoppelsalz, das ich damals dargestellt hatte, noch eine genügende Menge in der Sammlung aufbewahrte, so konnte ich mit demselben leicht die Richtigkeit obiger Vermuthung nachweisen. Schon beim ersten Umkrystallisiren meines Doppelsalzes aus kochendem Wasser erhielt ich die *prismatischen Krystalle*, wie sie Baeyer beschrieben hat, *Krystallwasser haltend.* Die Bestimmung ergab 3,1 pC. Wasser (Baeyer 2,9 pC.). — Weitere Analysen erschienen nach meinen früheren Angaben nicht nöthig. — Beim längeren Kochen mit Wasser scheidet das Salz, ganz wie es Baeyer als characteristisch hervorhebt, einen hellgelben pulverförmigen Niederschlag ab, der auch in siedendem Wasser unlöslich, oder wenigstens sehr wenig löslich zu sein scheint.

---

*) Aus den Berichten der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. Br. 1870, V, 253 vom Verfasser mitgetheilt.

**) Diese Annalen CLV, 285.

***) Daselbst CXXX, 185.

Diese Beobachtung hatte ich übrigens schon bei meiner früheren Arbeit gemacht, dieselbe jedoch nur so weit berücksichtigt, dafs ich zum Reinigen des Salzes durch Umkrystallisiren *nicht in kochendem* Wasser löste, sondern dazu *vieles nur warmes Wasser* anwandte, und aus dieser verdünnten Lösung die schnellere Krystallisation *durch Zusatz von Alkohol* bewirkte. Daher erklärt es sich denn auch leicht, dafs ich Krystalle von anderer Form und ohne Krystallwasser erhielt, und ich glaube, dafs sich so durch Alkoholzusatz überhaupt dieselbe wasserfreie Krystallisation bildet, die Baeyer einmal auch aus rein wässeriger Lösung bekam und für die er die Form von „mehr in die Länge gezogenen rhombischen Tafeln" angiebt.

Da Herr Professor Werber hier sich gerade mit der toxicologischen Untersuchung der Knochenölbasen beschäftigte, so hatte ich Gelegenheit, natürliches Picolin (aus Knochenöl) mit unserer Base aus Acroleïnammoniak direct zu vergleichen. Der Geruch des letzteren erschien mir, auch wenn die Basen aus ihren gereinigten Platinsalzen ausgeschieden wurden, immer schärfer und durchdringender, als der des ersteren; aber sonst ist die Uebereinstimmung beider, namentlich in den Formen der Platinverbindungen, wenn man dieselben unter gleichen Umständen krystallisiren läfst, eine so vollständige, dafs mir die Identität derselben über allen Zweifel gehoben scheint. — Aufserdem hatte Professor Werber die Güte, auf meine Veranlassung auch die toxicologische Wirkung der Base aus Acroleïnammoniak mit in seine interessanten Studien zu ziehen. Auch in dieser Beziehung zeigte sie so gut wie vollständige Uebereinstimmung mit dem Knochenöl-Picolin. — Allein leider sind im Ganzen die zu beobachtenden physiologischen Erscheinungen nicht so characteristischer Natur, dafs sie einen wirklich mafsgebenden Schlufs auf die chemische Identität gestatteten.

Bei meinen früheren Untersuchungen hatte ich das rohe Oel, das man als Destillationsproduct des Acroleïnammoniaks erhält, durch fractionirte Destillation zu reinigen, resp. in seine Bestandtheile zu trennen gesucht. Die aus den Fractionen, die einerseits von 100 bis 150° C. und andererseits von 150 bis 200° C. übergingen, dargestellten Platindoppelsalze zeigten jedoch in ihrer Form und ihrer Zusammensetzung eine solche Uebereinstimmung, dafs ich von meiner ersten Ansicht, in dem rohen Oele zwei verschiedene Basen vor mir zu haben, abkam, zumal die frühere Beobachtung, nach der die eine derselben in Wasser unlöslich sein sollte, sich als nicht richtig herausstellte. Dazu kam nun noch, dafs sich bei den wiederholten Rectificationen der höher (150 bis 200° C.) siedenden Fractionen nie ein constanter Siedepunkt erhalten liefs. — Und da ferner dieselben im Gegentheil immer wieder bei 120° C. zu sieden anfingen, während das Thermometer ohne Unterbrechung bis 200° C. stieg, und aus allen den verschiedenen Destillaten stets das nämliche Platinsalz hervorging: so kam ich zu dem Schlufs, es mit einer nicht ohne Zersetzung destillirbaren Base zu thun zu haben, von der wohl nur bei raschem Erhitzen ein kleiner Theil unverändert übergezogen werden könnte. Demnach hielt ich die von 120 bis 150° C. erhaltenen Fractionen für den nahezu reinen Körper, und stand natürlich in Folge der gemachten Erfahrungen von deren weiterer Rectification ab; hätte ich diese ausgeführt, so würde ich schon damals gefunden haben, dafs meine Annahme eine irrige war, und dann würde ich wohl zu demselben Resultate gekommen sein, zu dem mich nun erst meine jüngsten, im Folgenden beschriebenen Versuche geführt haben, *dafs allerdings zunächst aus dem Acroleïnammoniak eine nicht unzersetzt flüchtige Base entsteht, dafs aber die bei der Destillation des rohen Oeles zwischen 120 und 150° C. über-*

gehende Base als Zersetzungsproduct der ersteren auftritt, und ein neugebildeter, ohne Zersetzung und constant siedender Körper, eben wie Baeyer nachgewiesen hat, Picolin ist.

Für die Untersuchung der zweiten Verbindung, die neben Picolin in dem rohen Destillate des Acroleïnammoniaks offenbar enthalten ist, wurden etwa 600 Grm. des letzteren von Neuem der trockenen Destillation unterworfen. Um jedoch bei der Trennung der beiden Körper Verluste möglichst zu vermeiden, suchte ich einen andern Weg, als den der fractionirten Destillation einzuschlagen; und zwar wurde zu diesem Zweck das Oel so lange mit Wasser geschüttelt, als dieses noch von dem ersteren aufzunehmen schien. *Allein dabei stellte sich heraus, dafs das Oel vollständig in Wasser löslich ist,* wenn auch viel Wasser dazu erforderlich ist; denn nachdem etwa das hundertfache Volum Wasser angewendet war, blieb nur eine kleine Menge eines dicken, kaum mehr beweglichen Theeres zurück, wie solcher schon unter den, zuletzt beim stärkeren Erhitzen der Retorte übergehenden Destillationsproducten des Acroleïnammoniaks deutlich wahrzunehmen ist. — Die erhaltene wässerige Lösung wurde darauf mit Salzsäure neutralisirt, filtrirt und auf dem Wasserbade zu einem kleinen Volumen eingeengt, wobei sich der widerliche, bei allen Zersetzungen des Acroleïns sowie seiner Verbindungen auftretende characteristische Geruch, auf den ich schon mehrmals aufmerksam gemacht habe, in unausstehlichem Grade verbreitet. — Die eingedampfte Flüssigkeit, auf der sich wieder dünne harzartige Häute, jedoch nur in höchst geringer Menge, gebildet haben, wird nochmals filtrirt und dann nach Zusatz eines Ueberschusses von festem Aetzkali mit Aether ausgeschüttelt, endlich wird aus der abgehobenen Aetherlösung, nach dem Entwässern mit Chlorcalcium, der Aether im Wasserbade abgedunstet. — Ist nun durch diese Behandlung mit Wasser der ursprüngliche

Zweck, die Entfernung des Picolin's aus dem Oele, auch nicht erreicht, so hat man doch mittelst der beschriebenen Manipulationen wenigstens alle Verunreinigungen, besonders Schwefelammonium, kohlensaures Ammoniak und die theerartigen Substanzen entfernt, und in dem erhaltenen Oele hat man also, vielleicht abgesehen von geringen Mengen Aether, nur die *basischen Producte* der Acrolein-Ammoniak-Destillation in *reiner Form*. — In der That lassen sich aus diesem Präparat die beiden darin enthaltenen Basen leicht trennen: man braucht nur die stark verdünnte Lösung der salzsauren Salze mit Platinchlorid zu behandeln, dann bleibt das Picolinplatinsalz gelöst, die Platinverbindung der anderen Base fällt heraus. — Indessen ist mir diese so höchst einfache Trennungsmethode leider erst bekannt geworden, nachdem ich das mir zu Gebote stehende Material bereits auf andere Weise verarbeitet hatte. Ich habe nämlich wieder zur fractionirten Destillation gegriffen, und wenn die dabei erhaltenen Resultate auch wahrscheinlich keine ganz ungetrübten haben werden können, so theile ich sie doch im Folgenden einstweilen mit, weil es immerhin einige Zeit dauern wird, bis ich wieder die nöthigen Mengen von neuem Material zu beschaffen im Stande bin. Jedenfalls behalte ich es mir vor, später die nöthigen Ergänzungen folgen zu lassen.

Die Fractionirung des gereinigten Oeles führte ich diefsmal so aus, dafs ich langsam und vorsichtig, gerade nur bis 150° C. erhitzte. Das erhaltene Destillat wurde im Wesentlichen für die oben erwähnten physiologischen Versuche verwendet; es betrug kaum $^1/_8$ des gereinigten Oeles. — Um möglichst alles Picolin zu entfernen, erhitzte ich den erkalteten Rückstand von Neuem auf 140° C.; dabei gab er jedoch schon wieder bei 120° C. Dämpfe aus, und das wiederholte sich noch dreimal, nachdem jedesmal vorher wieder vollständig erkaltet war: die erhaltenen Destillate waren fast

reines Picolin. Nun wurde mit diesem fortgesetztem Erwärmen, dessen Erfolglosigkeit für die Erzielung der vollständigen Entfernung des Picolins nicht mehr zu bezweifeln war, aufgehört, und nur einen kleinen Theil des Rückstandes opferte ich noch, um die früheren, oben hervorgehobenen Beobachtungen über die Zersetzung bei der fortgesetzten Destillation zu bestätigen. In der That gelang es auch leicht, diesen ganzen Theil durch immer erneuerte Destillation der höher siedenden Fractionen schliefslich in eine Reihe von Destillaten, die wesentlich aus Picolin bestehen, und in theerige und halbverkohlte Rückstände in den Retorten zu verwandeln.

Den gröfseren Theil des beim Erwärmen auf 150° C. gebliebenen Rückstandes behandelte ich mit Salzsäure, allein schon dabei zeigte sich, dafs eine Veränderung durch das Erhitzen bewirkt war: denn das auch offenbar dickflüssiger gewordene Oel löste sich nicht mehr vollkommen in der Säure auf, sondern schied vielmehr eine nicht unbeträchtliche Menge harzartiger Producte aus, die sich offenbar erst in Folge von Zersetzungen gebildet hatten. Die filtrirte salzsaure Lösung, die eine dunkle, fast schwarzbraune Färbung besitzt, giebt mit vielem Wasser verdünnt auf Zusatz von Platinchlorid einen klumpigen dicken, wie es scheint ganz unkrystallinischen braunen Niederschlag, während die von ihm abfiltrirte hochgelbe Lösung nach dem Eindampfen salzsaures Picolinplatinchlorid in ziemlicher Menge krystallisiren läfst.

Den Niederschlag reinigt man zunächst, indem man ihn so lange mit lauem Wasser wäscht, bis dieses keine gelbe Färbung mehr annimmt, dann behandelt man ihn mit warmem Alkohol, wodurch er in eine hellere, nunmehr schwachbraungefärbte lockere Masse verwandelt wird. — Bei zwei Platinbestimmungen ergab die so gereinigte und getrocknete

Substanz einen *Gehalt von 31,2 pC. und 31,4 pC. Platin, — einen Gehalt, der genau der Zusammensetzung des Platinsalzes des Acroleïnammoniaks entspricht!* (Die Formel verlangt 31,3 pC.)

Beim Kochen mit Wasser wird dieses Salz zersetzt und zwar, wie es scheint, unter Bildung von Picolinplatinsalz; allein klar, das mufs ich gestehen, ist mir der Vorgang noch *durchaus nicht.* Erwärmt man nämlich das gepulverte Salz mit Wasser zum Aufkochen, so verwandelt es sich in eine *dunkelrothe klumpige, wie coagulirtes Eiweifs zusammengeballte Masse,* die nach dem Filtriren und Erkalten eine hellere rothe Farbe zeigt und nun bei der Analyse 31,5 bis 31,6 pC. *Platin* ergiebt. — Zugleich wird das Wasser stark gelb gefärbt, und wenn man nur eben aufgekocht und schnell kochend heifs filtrirt hat, so setzen sich aus dieser Lösung zunächst schon vor dem vollständigen Erkalten (man hat kaum Zeit zum Filtriren) undeutlich krystallinische, *auch halb coagulirt erscheinende Massen eines gelben Platinsalzes ab,* welches bei der Analyse 32,2 und 32,3 pC. *Platin* ergab; und später beim vollständigen Erkalten der Lösung folgt dann eine Krystallisation von Picolinplatinsalz! — Wird nun weiter dieses gelbe Salz (mit 32,2 pC. Platin) von Neuem mit Wasser gekocht, so zeigt es unter Annahme einer *dunkelrothen* Farbe *wiederum die Erscheinung des Coagulirens:* es entsteht dabei ebenfalls wieder eine gelbe Lösung, die neue, jedoch geringe Mengen von salzsaurem Picolinplatinchlorid enthält und nach dem Erkalten und Auswaschen erhält man den coagulirten Rückstand als *eine hellgelbe, harte, spröde Masse, die unverändert einen Gehalt von 32,2 pC. Platin* bei der Analyse zeigt. Diese Substanz aber, eben so wie die zuerst erhaltene zusammengeballte Masse (die 31,5 bis 31,6 pC. Platin enthält), *kann man jetzt mit Wasser kochen, ohne dafs sie sich bemerkbar verändere;*

erst nach sehr langem Kochen färbt sich das Wasser ganz schwach gelb und beim Eindampfen dieser Lösung bleibt ein geringer Rückstand einer hellgelben Platinverbindung, die sich nicht wieder in Wasser löst, von der ich jedoch bis jetzt nur zu geringe Mengen erhalten habe, um an eine weitere Untersuchung derselben denken zu können.

Wenn sich nun auch wohl nicht in Abrede stellen läfst, dafs diese von mir untersuchten Platinverbindungen der nicht flüchtigen Base nicht alle vollkommen rein gewesen sind, so glaube ich doch mit vollem Recht aus den mitgetheilten Analysen den Schlufs ziehen zu können, dafs diese nicht unzersetzt destillirbare Base in ihrer Zusammensetzung dem *Acroleïnammoniak näher steht, als dieses für das Picolin gilt; aller Wahrscheinlichkeit nach ist sie sauerstoffhaltig*, und entweder dem Acroleïnammoniak isomer, oder sie bildet vielleicht in dieser Beziehung ein *Zwischenglied zwischen Acroleïnammoniak* (C_6H_9NO) und dem Picolin (C_6H_7N) : für das letztere sprechen entschieden die Platinbestimmungen, die 32,2 pC. Platin lieferten und die mit *jedenfalls nur höchst geringe Mengen Verunreinigungen enthaltender Substanz* ausgeführt wurden.

Ferner ist es namentlich nach meinen neueren Resultaten wohl *unzweifelhaft*, dafs *diese Base bei der Destillation unter Zersetzung* neben theerartigen Producten *Picolin* bildet. *Und damit wird es nun mehr als wahrscheinlich*, dafs das *Picolin nicht als* directes *Zersetzungsproduct des Acroleïnammoniaks selbst* entsteht, sondern *erst aus dem secundären Zerfall dieser nicht flüchtigen Base*, von der immer bei der Destillation ein Theil unverändert mit übergerissen wird, *hervorgeht*; für diese Vermuthung spricht *sogar ganz entschieden die Thatsache*, dafs die Ausbeute an rohem Oel, die man bei der Destillation des Acroleïnammoniaks überhaupt erhält, stets eine verhältnifsmäfsig *ungemein geringe* ist, während

sehr grofse Mengen von Kohle in dem Destillationsgefäfs zurückbleiben: und nicht minder stimmt damit die Beobachtung, die ich mehrfach zu machen Gelegenheit hatte, überein, dafs, je nachdem man das Erhitzen bei der Zersetzung des Acroleïnammoniaks *schneller* oder *langsamer* ausführt, in dem erhaltenen Oele im *ersteren* Falle eine *geringere*, im *letzteren* Falle eine *gröfsere Ausbeute an Picolin* (und natürlich umgekehrt an der nicht destillirbaren Base) erhalten wird. — Endlich läfst sich vermuthen, dafs auch aus dem unlöslichen Platindoppelsalz der primären Base beim Kochen mit Wasser Picolinplatinsalz gebildet wird. Zu diesem Schlusse führen wenigstens die oben angegebenen Beobachtungen; allein die hierbei stattfindenden Vorgänge sind jedenfalls nicht so einfacher Natur, und erfordern noch eingehendere Untersuchungen, zu denen mir im Augenblick noch die nöthige gröfsere Menge von Material fehlt.

Freiburg, October 1870.

Nachträgliches über den Propargyläther;

von *C. Liebermann* und *O. Kretschmer*.

Vor einigen Jahren beschrieb der Eine*) von uns unter der Bezeichnung Propargyläther eine durch die Einwirkung alkoholischen Kali's auf Tribromallyl entstehende Verbindung, deren Substitutionsproducte damals genauer untersucht wurden, während der Aether selbst aus Mangel an Material

*) Liebermann: Ueber Allylenverbindungen, diese Annalen CXXXV, 266.

nicht genügend bearbeitet werden konnte. Wir haben um so mehr geglaubt, diese Lücke ausfüllen zu müssen, als wir einige neue Entstehungsweisen des Propargyläthers auffanden, so dafs dieser sich, ähnlich wie das Allylen, als das Endproduct der Reaction des alkoholischen Kali's auf eine gröfsere Anzahl zum Theil isomerer Verbindungen erweist.

Nach den bisherigen Beobachtungen entsteht der Propargyläther aus :

$C_3H_3Br_3$ Tribromallyl (Liebermann);

$C_3H_5Cl_3$ Trichlorhydrin (Baeyer);

$C_3H_5Cl.Br_2$ Monochlorpropylenbromid (Oppenheim);

$C_3H_5Cl.Br_2$ Monochlorallylbromid, dem Vorigen isomer (Oppenheim).

Wir haben gefunden, dafs er sich ferner :

aus $C_3H_4Cl_2$ Dichlorglycid und

„ $C_3H_4Br_2$ Allylenbibromid (isomer mit Dibromglycid) beim Kochen mit alkoholischem Kali und

aus $C_3H_3Br_3.OC_2H_5$ (Propargylätherbibromid) mit Natriumamalgam bildet.

Der zu unseren Versuchen dienende Propargyläther wurde theils aus reinem krystallisirten Tribromallyl, theils aus Trichlorhydrin dargestellt. Bei Anwendung der ersteren Verbindung kocht man 4 bis 5, bei Anwendung der letzteren 7 Stunden am aufsteigenden Kühler mit alkoholischem Kali, welches zwar einen grofsen Ueberschufs an Kali im Vergleich zur berechneten Menge, aber nur so viel Alkohol enthält, dafs dieser zum Lösen des Kali's in der Kochhitze eben hinreicht. Nach vollendeter Einwirkung destillirt man den Alkohol in einzelnen Portionen ab; man findet den Propargyläther in den ersten Antheilen des Destillats aufgehäuft. Indem man das Uebergehende von Zeit zu Zeit mit einem Tropfen Silberlösung prüft, gelangt man an einen Punkt, bei welchem der destillirende Alkohol zwar noch durch widerwärtigen Geruch die Gegenwart von Propargyläther anzeigt,

aber mit Silbersolution keinen Niederschlag mehr hervorruft. Wenn man aber solchen Alkohol von Neuem destillirt und nur die ersten Fractionen auffängt, so kann man mit Silberlösung eine neue Fällung des Aethers hervorbringen. Diefs rührt daher, dafs ein gröfserer Ueberschufs an Alkohol die Silberverbindung löst. Auch Wasser und überschüssige Höllensteinlösung vermindern die Fällung namentlich dann, wenn kein Ammoniak hinzugefügt wird. Die Prüfung auf Propargyläther mufs daher immer mit einiger Vorsicht angestellt werden, liefert aber bei richtiger Ausführung stets ein sehr scharfes Resultat. Man verfährt so, dafs man eine concentrirte, nicht mit Ammoniak versetzte Lösung von salpetersaurem Silber zur alkoholischen Lösung des Propargyläthers tropfenweise zusetzt. Einige Augenblicke bleibt das Gemisch völlig klar, aber beim Umschütteln trübt es sich und scheidet deutliche weifse flitternde Krystallblätter ab, die sich bald so vermehren, dafs bei einiger Concentration die Lösung erstarrt. Diese krystallisirte Verbindung läfst sich sehr gut filtriren und auswaschen; im Filtrat ruft Ammoniak meist noch eine geringe weifse amorphe Fällung von Silberpropargyläther hervor. Die krystallisirte Verbindung geht durch Ammoniakzusatz in die amorphe über.

Die oben erwähnte schwierige Auffindung des Propargyläthers in verdünnten Lösungen hat Linnemann*) die Entstehung desselben aus Trichlorhydrin und alkoholischem Kali übersehen lassen. Linnemann erhielt nach der Einwirkung von 100 Grm. Trichlorhydrin auf 200 Grm. Kali

*) Diese Annalen CXXXIX, 19. Linnemann's Arbeit ist 15. März 1866 datirt; sie war also der Redaction der Annalen eingesandt, ehe Baeyer's Notiz über die Bildung von Propargyläther aus Trichlorhydrin (diese Annalen CXXXVIII, 196) im Druck vorlag. Hierdurch erklärt sich der Widerspruch der scheinbar letzten Untersuchung gegen die frühere.

in möglichst wenig Alkohol durch Wasserzusatz 45 Grm. eines als „Gemenge von zweifach-chlorwasserstoffsaurem Glycidäther und äthylchlorwasserstoffsaurem Glycidäther“ bezeichneten Oeles. Hierbei mufs der gröfste Theil des schon gebildeten Propargyläthers in dem alkoholischen Wasser, welches nicht untersucht wurde, geblieben sein, da sich Propargyläther mit grofser Leichtigkeit in verdünntem Alkohol löst. Das genannte Oel schied nun mit Natriumalkoholat in Alkohol erhitzt zwar noch Kochsalz ab, doch gab der abdestillirte Alkohol trotz seines Geruchs, welcher Linnemann die Gegenwart von Propargyläther vermuthen liefs, keinen Niederschlag mit Silberlösung. Diefs Resultat läfst sich nur aus dem Verhalten verdünnter Lösungen des Propargyläthers erklären, da auch Dichlorglycid unter diesen Umständen den Aether liefert.

Zur Darstellung des Propargyläthers eignet sich das Tribromallyl besser als das Trichlorhydrin, sowohl wegen der gröfseren Ausbeute, als wegen der schwierigen Zersetzung der gechlorten Zwischenstufen. Aus 100 Grm. Trichlorhydrin wurden 14 Grm. der krystallisirten Silberverbindung gewonnen, während 100 Grm. rohes Jodallyl, welches ungefähr die gleiche Menge C_3H_5 wie 100 Grm. Trichlorhydrin enthält, nach der Umwandlung in Tribromallyl 25 Grm. derselben Silberverbindung lieferte.

Um den Propargyläther rein zu gewinnen, verwandelt man seine krystallisirte Silberverbindung durch Uebergiefsen mit Ammon in die amorphe und wäscht so lange mit Wasser aus, als das Filtrat noch eine Silber- oder Ammoniakreaction zeigt. Der Filterrückstand wird mit Wasser in eine Retorte geschlämmt und nach Zusatz verdünnter Schwefelsäure der freigemachte Aether abdestillirt. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und erneuter Destillation gab die Analyse folgende Werthe:

0,3547 Grm. Substanz gaben 0,9180 CO_2 und 0,3024 H_2O.

	Gefunden	Berechnet $C_3H_3.O.C_2H_5$
C	70,59	71,43
H	9,52	9,63.

Da die Zahlen wegen der Flüchtigkeit der Substanz nicht leicht ganz scharf zu erhalten sind und um jeden Zweifel an der Moleculgröfse der Verbindung zu heben, wurde die Dampfdichte nach Hofmann's Methode im Wasserdampf genommen.

Substanz	0,0518 Grm.
Barometer	752,5 MM.
Temperatur der Luft	15° C.
Quecksilberhöhe im Rohr	484 MM.
Gef. Dampfvolum	52,4 CC., nach dem
Erkalten bei erneutem Erwärmen	52,5 CC.

Gefunden auf Wasserstoff =		Berechnet 2 bezogen
41,77	41,8	42,0.

Der Aether ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von penetrantem Geruch, in allen Verhältnissen in Alkohol, etwas in Wasser löslich. Er ist leichter als Wasser. Sein Siedepunkt wurde bei 80° gefunden, doch erwies sich die destillirte Probe leider zu spät als etwas alkoholhaltig. Brom reagirt unter Zischen auf den Aether. Läfst man dasselbe mittelst eines Buff'schen Capillarhebers zufliefsen, so wird es genau in dem Verhältnifs : Br_2 zu $C_3H_3O.C_2H_5$ unter Entfärbung und ohne Bromwasserstoffentwickelung absorbirt. Ein Tropfen überschüssigen Broms färbt die Lösung für längere Zeit braun. Die Verbindung $C_3H_3Br_2O.C_2H_5$ ist schwerer als Wasser. Mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung bleibt sie unverändert, in alkoholischer geht sie sehr langsam in Propargyläther zurück, welcher nach dem Abdestilliren durch alle seine Reactionen nachgewiesen wurde. Sie zeigt also dasselbe Verhalten, welches Markowni-

koff*) am Allylätherbibromid und Tollens**) am Allylalkoholbromid kennen gelehrt hat.

Der Aether aus Trichlorhydrin erwies sich in allen Reactionen mit dem aus Tribromallyl identisch. Wir haben denselben auch aus Dichlorglycid dargestellt, welches jedenfalls die erste Phase bei der Erzeugung des Aethers aus Trichlorhydrin bildet. Die Reinheit des auf die gewöhnliche Art dargestellten Dichlorglycids von Trichlorhydrin wurde durch den Siedepunkt und folgende Analyse festgestellt:

0,3417 Grm. Substanz gaben 0,4051 CO_2 und 0,1262 H_2O.

	Gefunden	Berechnet C_3H_4, Cl_2
C	32,33	32,44
H	4,0	3,6.

Die krystallisirte Silberverbindung des so dargestellten Propargyläthers besafs dieselben physikalischen Eigenschaften und denselben Silbergehalt wie die Silberverbindung des auf die gewöhnliche Art erhaltenen.

Es schien uns von einiger Wichtigkeit, das dem Dibromglycid isomere Allylendibromid auf sein Verhalten gegen alkoholische Kalilauge zu untersuchen. Zu seiner Darstellung leiteten wir Allylen, aus Allylensilber mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt, in Brom, das in Schwefelkohlenstoff gelöst war. Selbst bei bedeutendem Bromüberschufs erhält man neben einer furchtbar stinkenden, wahrscheinlich schwefelhaltigen Substanz Allylendibromid, dessen Siedepunkt und Bromgehalt festgestellt wurden. Nach längerem Digeriren desselben mit alkoholischem Kali wurde auch hier Propargyläther mit allen ihm eigenthümlichen Reactionen erhalten.

Nach den bisherigen Ansichten***), welche die Con-

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1865, 492.

**) Diese Annalen CLVI, 167.

***) Siehe namentlich Baeyer's Bemerkungen zu Liebermann's Aufsatz über Allylenderivate (diese Annalen CXXXV, 129).

stitution des Allylens durch $CH—C—CH_3$ und die des Propargyläthers durch $CH—C—CH_2.OC_2H_5$ ausgedrückt auffassen, erscheint diese Bildung von Propargyläther völlig anomal. Von den beiden für das Allylen wegen seiner Entstehung aus Dichloracetonchlorid und Natrium *) einzig möglichen Constitutionsformeln :

$$CH—C—CH_3 \text{ und } CH_2—C—CH_2$$

hat allerdings die erstere alle Wahrscheinlichkeit für sich, 1) weil sie das Allylen als ein Homologes des Acetylens erscheinen läfst, und 2) weil in ihr noch 1 Atom H vorhanden ist, welches durch die Eigenthümlichkeit seiner Lage als zum Austausch gegen Ag geeignet angesehen werden mag; während gegen die zweite schon der aufgehobene Zusammenhang mit Acetylen und die Gleichheit aller vier H-Atome, von denen doch nur eins durch Ag ersetzbar ist, spricht. Aus der ersteren Formel für das Allylen lassen sich aber nur folgende drei Formeln für ein Allylendibromid ableiten :

$$CHBr_2—C—CH_3$$
$$CH—CBr_2—CH_3$$
$$CHBr = CBr—CH_3,$$

von denen keine eine Umwandlung der CH_3-Gruppe in den Complex $CH_2.OC_2H_5$ gestattet. Will man daher die sehr wahrscheinliche Formel $CH_3—C—CH$ des Allylens beibehalten, so bleibt nur übrig, die des Propargyläthers in

$$CH—CH = CH.OC_2H_5 \text{ oder in}$$
$$CH—C(OC_2H_5) = CH_2$$

abzuändern, man müfste denn meinen, dafs hier ein isomerer Propargyläther vorliegt. Obwohl wir wegen der Schwierigkeit der Allylendarstellung in gröfserem Mafsstabe nicht über so bedeutende Mengen des aus Allylendibromid dargestellten Aethers verfügten, als zu einer Untersuchung über feinere Isomerieen nöthig sind, so glauben wir doch, uns

*) Borsche und Fittig (diese Annalen CXXXIII, 111).

nach unseren Beobachtungen gegen die Annahme einer hier stattfindenden Isomerie aussprechen zu müssen.

Indem wir auf diese Betrachtungen, zu welchen die letzterwähnte Bildung des Propargyläthers auffordert, hinweisen, möchten wir denselben doch deshalb kein zu grofses Gewicht beilegen, weil die Atomumlagerung in Verbindungen wie Allylen und Propargyläther oder ihren Bromadditionsproducten nicht unmöglich erscheint.

Von den Metallsubstitutionen des auf verschiedenen Wegen erhaltenen Propargyläthers haben wir zunächst die obenerwähnte krystallisirte Silberverbindung untersucht. Baeyer*), welcher sie zuerst beobachtete, vermuthete für diese die Zusammensetzung des amorphen Silberpropargyläthers, mit welchem er sie überhaupt als identisch ansah. Wegen ihres schon oben beschriebenen Verhaltens gegen Ammoniak sahen wir sie für eine Doppelverbindung der amorphen Verbindung mit Silbernitrat an. In der That spaltet sie bei Zusatz von Ammoniak unter Abscheidung des amorphen Niederschlags salpetersaures Silber ab. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

I. (Mit Propargyläther aus Tribromallyl.)

0,3520 Grm. Substanz gaben 0,2743 AgCl.

0,3853 Grm. Substanz gaben 0,3008 AgCl.

0,2987 Grm. Substanz gaben 0,2404 CO_2 und 0,0774 H_2O.

0,3300 Grm. Substanz gaben 9 CC. N bei 10° und 758 MM. Druck.

II. (Mit Propargyläther aus Trichlorhydrin.)

0,2568 Grm. Substanz gaben 0,1987 AgCl.

Hieraus berechnet sich die Formel: $2(C_3H_3Ag.OC_2H_5) + AgNO_3$.

	Gefunden I.				II.	Berechnet
C	21,57	—	—	—	—	21,75
H	2,89	—	—	—	—	2,53
Ag	—	—	58,73	58,66	58,17	58,69
N	—	3,2	—	—	—	2,53.

*) Diese Annalen CXXXVIII, 196.

Beim Versetzen einer alkoholischen Propargylätherlösung mit einer ammoniakalischen Lösung von Chlorsilber fällt ein weifser käsiger Niederschlag, welcher ebenfalls eine Doppelverbindung ist. Derselbe wurde nach dem Auswaschen mit Wasser im Exsiccator getrocknet. Beim Zusammenbringen mit Salpetersäure entweicht Propargyläther, es geht Silber in Lösung und Chlorsilber bleibt zurück. Die folgenden Analysen ergeben seine Zusammensetzung als:

$$(C_3H_3Ag.OC_3H_5)_2 + AgCl.$$

0,3160 Grm. Substanz hinterliefsen beim Erwärmen mit Salpetersäure 0,0895 AgCl; aus dem Filtrat fällte Salzsäure 0,1675 AgCl.

0,3016 Grm. Substanz hinterliefsen beim Erwärmen mit Salpetersäure 0,0860 AgCl.

	Gefunden		Berechnet
AgCl	28,3	28,5	27,30
Ag	39,9	—	41,10.

Längere Behandlung mit Ammoniak zersetzt die Verbindung; durch fortdauerndes Auswaschen mit demselben kann ihr fast alles Chlorsilber entzogen werden.

Die Kupferverbindung des Propargyläthers wurde durch Fällung mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung als amorpher gelber Niederschlag erhalten und gab folgende Zahlen:

I. (Mit Propargyläther aus Tribromallyl.)

0,3384 Grm. Substanz gaben 0,1835 CuO.

II. (Mit Propargyläther aus Trichlorhydrin.)

0,3157 Grm. Substanz gaben 0,1715 CuO.

0,5034 Grm. Substanz gaben 0,2265 H_2O und 0,7405 CO_2.

III. (Mit Propargyläther aus Allylendibromid.)

0,2897 Grm. Substanz gaben 0,1552 CuO.

Diese Zahlen führen zur Formel $(C_3H_3.OC_2H_5)Cu_2$.

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.		III.	
C	—	40,11	—	—	40,89
H	—	5,00	—	—	4,83
Cu	43,02	—	43,36	42,8	43,30.

Aus Kupferchlorür erhält man auch ohne Ammoniak eine amorphe, nicht näher untersuchte Kupferverbindung.

Die Formel der Kupferverbindung, in der Cu (63,4) für 1 Atom H steht, zeigt, dafs diese eine wahre Kupferoxydulverbindung ist, und dafs zwei Molecule des Aethers durch die Kupferatome zu

$$\begin{array}{llll} C_3H_2 & Cu & Cu & C_3H_2 \\ | & & & | \\ OC_2H_5 & & & OC_2H_5 \end{array}$$

zusammengehalten werden. Hierin liegt der Grund, weshalb Kupferoxydsalze die Fällung nicht hervorrufen. Berücksichtigt man nun die Aehnlichkeit, welche die Silberoxydsalze mit dem Kupferchlorür in ihrer Wirkung auf Acetylen, Allylen, Propargyläther u. s. w. zeigen, und betrachtet man im Zusammenhang mit der für den Kupferpropargyläther festgestellten Formel diejenige der Doppelsalze des Silberäthers, deren einfachster Ausdruck:

$$2(C_3H_2Ag.OC_2H_5) + AgNO_3 \text{ und}$$
$$2(C_3H_2Ag.OC_2H_5) + AgCl$$

ist, so kann man kaum umhin, anzunehmen, dafs auch die Silberatome zwei Molecule des Aethers zu:

$$\begin{array}{llll} C_3H_2 & Ag & Ag & C_3H_2 \\ | & & & | \\ O.C_2H_5 & & & OC_2H_5 \end{array}$$

verbinden, d. h. dafs Ag (Atomgewicht = 108) als mehrwerthiges Element auftritt. Jeder Schein von Zufälligkeit wird zudem den Formeln obiger Verbindungen genommen, wenn man sie mit denen zweier schon länger bekannten Doppelsalze ähnlicher Abstammung vergleicht. Behrend*) hat gezeigt, dafs man durch Fällung von gebromtem Acetylen mit Silbernitrat eine krystallisirte Verbindung erhält, die er als $C_4Br_3Ag_3 + 4aq.$ (das Krystallwasser geht im Vacuum fort) beschreibt und die offenbar $2(C_2BrAg) + AgBr$ ist, und Berthelot**) fand, dafs sich beim Einleiten von

*) Diese Annalen CXXXV, 264.

**) Bull. soc. chim. [2] V, 176. 413.

Allylen in ammoniakalisches Chlorsilber die Verbindung $C_6H_6Ag_3Cl$ bildet, welche sich als $2(C_3H_3Ag) + AgCl$ ansehen läfst. Endlich hat Glaser*) eine Silberverbindung $2(AgC_2.C_6H_5) + Ag_2O$ beschrieben, welche der Kupferverbindung $(C_2C_6H_5)_2Cu + CuO$ vollkommen entspricht.

Giebt man die Berechtigung unserer Auffassung des Complexes $2(C_3H_3Ag)$ in obigen Verbindungen zu, so mufs natürlich die Formel des gewöhnlichen Allylensilbers und Silberpropargyläthers verdoppelt werden.

In jüngster Zeit hat nun Wislicenus**) die Ansicht ausgesprochen, dafs Silber (Ag = 108) als zweiwerthiges Element zu betrachten sei. Und sicher bietet diese Annahme für die systematische Betrachtung der Silberverbindungen vielfach grofse Erleichterungen, indem sie das Silber mit den ihm chemisch nächststehenden Elementen, namentlich dem Kupfer und Quecksilber, in Zusammenhang bringt; während sie allerdings andererseits den Isomorphismus vieler Silber- mit Natrium- und Kaliumsalzen unberücksichtigt läfst.

Nach dieser Ansicht ist

$\begin{matrix}AgCl\\\vert\\AgCl\end{matrix}$	und	$\begin{matrix}AgNO_3\\\vert\\AgNO_3\end{matrix}$	dem	$\begin{matrix}CuCl\\\vert\\CuCl\end{matrix}$
Chlorsilber		Silbernitrat		Kupferchlorür
AgO		dem		CuO
Silbersuperoxyd				Kupferoxyd

analog. Allylensilber und Silberpropargyläther sind dann durch die Formeln

$$\begin{matrix}Ag.C_3H_3\\\vert\\Ag.C_3H_3\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}Ag.C_3H_2.OC_2H_5\\\vert\\Ag.C_3H_2.OC_2H_5\end{matrix}$$

mit dem oben Erörterten in Uebereinstimmung. Es bleibt aber, Wislicenus' Vorschlag als annehmbar zugegeben,

---

*) Zeitschrift für Chemie 1869, 97.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft IV, 63.

die Frage offen, ob die Structur der bisher als Doppelsalze angesehenen Silberverbindungen, selbst auch nur derjenigen, in welchen kein anderes Metall neben Silber vorhanden ist, wie Wislicenus will aus der Werthigkeit des Silbers erklärt werden darf. Wislicenus stützt sich auf die Existenz des Doppelsalzes $AgNO_3 + AgJ$ und des Berthelot'schen Argentacetylchlorürs $C_2HAg + AgCl$, welche er als :

$$\begin{matrix} AgNO_3 \\ | \\ AgJ \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} AgC_2H \\ | \\ AgCl \end{matrix}$$

auffafst. Offenbar bestehen aber mehrere Reihen solcher Doppelverbindungen :

I. (AgX, AgY).

$AgNO_3$, AgJ (Preufs, Wislicenus u. s. w.).
$AgNO_3$, AgBr (Risse).
AgOH, AgFl (Pfaundler).
C_2HAg, AgCl (Berthelot).

II. 2(AgX), AgY.

(?) $2(AgNO_3)$, AgJ (Weltzien, Risse u. s. w.).
$2(AgCy)AgNO_3$) (Wöhler).
$2(C_2H_2Ag)AgCl$ (Berthelot).
$2(C_2BrAg)AgBr$ (Behrend).
$2(C_2H_2Ag, OC_2H_5)AgNO_3$ (Liebermann u. Kretschmer).
$2(C_2H_2Ag, OC_2H_5)AgCl$ (Liebermann u. Kretschmer).

III. 2(AgX), Ag_2O*).

$2(Ag_2CO_3) + Ag_2O$ (H. Rose).
$2(AgC_2C_6H_5) + Ag_2O$ (Glaser).

Liefse sich nun auch die Structur von Verbindungen der ersten Gruppe aus der Zweiatomigkeit des Silbers ableiten, ohne sie als Doppelsalze aufzufassen, so ist diefs für die der zweiten Reihe offenbar nicht möglich. Es bleibt also nur übrig, entweder alle Verbindungen, der ersten so-

*) Vielleicht gehören hierhin auch das sogenannte halb- und das fünftelüberjodsaure Silber : $2(AgJO_4) + Ag_2O$ und $2(Ag_2O) + AgJO_4$.

wohl als der zweiten Reihe, als gewöhnliche Doppelsalze zu betrachten, d. h. als Verbindungen, deren Bildung wir zwar ganz im Allgemeinen einer weiteren Affinität einzelner Elemente zuschreiben möchten, für deren gemeinsame Betrachtung es aber bisher an einer umfassenden Ansicht fehlt, oder in einer anderen Werthigkeit des Silbers den Schlüssel für ihre Structur zu suchen. Nimmt man die specifische Wärme des Silbers als mafsgebend an, so darf man kein anderes Atomgewicht als 108 für diefs Element einführen. Bei jeder Annahme paarer Affinitäten stöfst man auf dieselbe Schwierigkeit in Erklärung der Reihe II wie bei der angenommenen Zweiwerthigkeit. Gegen Ag (108) als dreiwerthig spricht der Umstand, dafs wir alsdann keine Verbindung kennen würden, in welcher ein einzelnes Atom Silber enthalten wäre, und dafs solche Verbindungen nach dem, was wir über das Silbersuperoxyd wissen, auch kaum bestehen dürften. Es bliebe also nur die Annahme übrig, dafs das gewöhnlich einwerthige Silber auch dreiwerthig auftreten könne. Hiernach würden sich die erwähnten Verbindungen leicht erklären lassen, z. B. :

1. $AgNO_3$.
2. $JAg = AgNO_3$.
3. $C_2H_3Ag = AgC_2H_3$.
4. $C_2H_3Ag - AgC_2H_3$.
   $\diagdown\!\diagup$
   $AgCl$
5. $O\begin{cases} Ag - AgC_2 . C_6H_5 \\ Ag - AgC_2 . C_6H_5 \end{cases}$

Man stöfst aber hier auf die Schwierigkeit, dafs man dadurch gewissermafsen verschiedene Oxydationsstufen des Silbers in so ähnlichen Verbindungen, wie beispielsweise 3 und 4, annimmt. Auch scheint uns, dafs die Theorie der wechselnden Atomigkeit vorläufig nur mit äufserster Vorsicht benutzt werden darf.

Wir gelangen daher zu dem Schlufs, zwar mit Wislicenus die Zweiatomigkeit des Silbers anzunehmen, trotzdem aber die Auffassung der besprochenen Verbindungen als Doppelsalze aufrecht zu erhalten.

Im Anschlufs an die beschriebenen Verbindungen des Propargyläthers wollen wir noch erwähnen, dafs Berthelot für die Metallverbindungen des Acetylens und Allylens eigenthümliche silber- und kupferhaltige Radicale annimmt, die er Cuprosoacetyl, Argentacetyl u. s. w. nennt, und die nach ihm in Oxyde, Chloride und Salze übergehen. Von den für dieselben aufgestellten Formeln stimmen die von den Radicalen $[C_2HAg(C_2HAg_2)]$ und $[C_3H_3Ag(C_3H_3Ag_2)]$ abgeleiteten Salze mit den Silberdoppelverbindungen des Progargyläthers überein, während diejenigen der Radicale C_2Ag_2H und $C_3H_3Ag_2$ in die obige erste Reihe gehören. Diese Verbindungen sind jedoch, so viel sich aus den bezüglichen Abhandlungen entnehmen läfst, bis auf die beiden oben von uns citirten nicht analysirt worden und konnten daher hier nicht weiter in Vergleich gezogen werden. Wir theilen Berthelot's Auffassung dieser Verbindungen nicht. Die leichte Ausscheidung des Kohlenwasserstoffs, welche bei allen diesen Verbindungen, ganz wie bei freiem Acetylen- und Allylensilber, auf Säurezusatz eintritt, sowie die leichte Zerlegung der jedenfalls ihnen völlig analogen Silbernitrat- und Chlorsilber-Silberpropargyläther durch Ammoniak oder des schwefelsauren Argentallyloxyds durch Wasser, der Uebergang des sogenannten Argentallyloxyds *) in Argentallylen scheinen anzudeuten, dafs hier nur lose Aneinanderlagerungen stattfinden,

---

*) Berthelot a. a. O. Eben so zersetzt Wasser die Verbindung $2(AgCy) + AgNO_3$ unter Zurücklassung von AgCy.

welche einfacher aus der Doppelverbindungen erzeugenden Polyvalenz der Metalle erklärt werden können.

Berlin, den 28. März 1871. Organ. Laboratorium der Gewerbeacademie.

Ueber die Oxypikrinsäure (Styphninsäure);

von Dr. *J. Schreder.*

Im Jahre 1808 beschrieb zuerst Chevreul*) eine der Pikrinsäure ähnliche Nitrosäure, die er aus Fernambukextract erhalten hatte. 1846 wurde diese Säure von Erdmann**) und fast gleichzeitig von Böttger und Will***) näher untersucht. Erdmann war zu ihr bei seiner Arbeit über das Euxanthon gelangt. Böttger und Will hatten gefunden, dafs sie aus mehreren Harzen, dem Asant, Galbanum, Sagapenum, entsteht, und in der neueren Zeit empfahl Stenhouse†) das Extract des Sapanholzes als das beste Material für ihre Gewinnung. Die Säure erhielt wegen ihres adstringirenden Geschmacks den Namen *Styphninsäure.* Ihre Formel wurde übereinstimmend zu $C_6H_3(NO_2)_3O_2$ gefunden. Sie enthält also um ein Atom Sauerstoff mehr als die Pikrinsäure, und wurde demnach auch als *Oxypikrinsäure* bezeichnet.

---

*) Annales de Chim. LXVI, 246; LXXIII, 43.

**) Journal für practische Chemie XXXVII, 385, und diese Annalen LX, 245.

***) Diese Annalen LVIII, 273.

†) Daselbst CXLI, 224.

Die Frage, von welcher Verbindung dieses Nitroproduct stammt, ist bisher weder durch das Experiment zu lösen versucht, noch theoretisch discutirt worden.

Nur K. Wagner *) sprach gelegentlich seiner Untersuchung der Brenzmoringerbsäure, die er als Brenzcatechusäure erkannte die Vermuthung aus, die Styphninsäure könnte, die dieser Verbindung zugehörige Nitrosäure sein. Bekanntlich aber giebt es aufser dem Brenzcatechin noch zwei Isomere von der Formel $C_6H_6O_2$: das Hydrochinon, und das Resorcin. Bezüglich der Oxyphensäure theilte mir Professor Hlasiwetz, unter dessen freundlicher Leitung ich diese Untersuchung ausgeführt habe, mit, dafs er schon vor längerer Zeit vergeblich versucht hat, aus ihr die Oxypikrinsäure zu erhalten. Noch weniger Aussicht auf diesen Erfolg bot das Hydrochinon, welches durch Salpetersäure zuerst in Chinhydron übergeht; und es wurde demnach viel wahrscheinlicher, dafs das Resorcin die Stammverbindung der Styphninsäure sei. Man kann in dieser Vermuthung durch die Ueberlegung bestärkt werden, dafs aus der Mehrzahl der Styphninsäure liefernden Substanzen bereits Resorcin gewonnen worden ist, und ich habe daher eine Quantität Styphninsäure dargestellt und sie zunächst mit dem kürzlich von Stenhouse **) erhaltenen Trinitroresorcin verglichen. Zu diesem Vergleich stand mir ein Trinitroresorcin zu Gebote, welches von Dr. Weselsky im Verlauf seiner Untersuchung einiger Abkömmlinge des Resorcins dargestellt worden war.

Die Styphninsäure gewann ich nach der empfehlenswerthen Vorschrift von Stenhouse aus Sapanholzextract in reichlicher Menge. Das Rohproduct wurde wiederholt durch Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol gereinigt. Es war

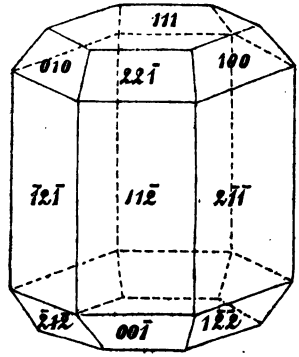
*) Diese Annalen LXXXIV, 285.

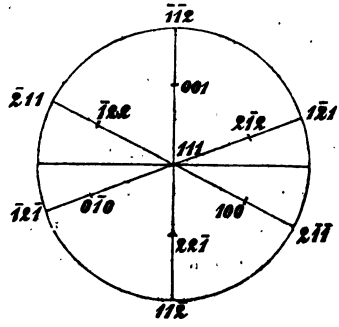
**) Chem. Centralblatt 1870, 675.

aber so lange in seinem Aeufseren und seiner Art zu krystallisiren von dem Trinitroresorcin etwas verschieden, als nicht eine kleine Beimengung einer zweiten verunreinigenden Verbindung durch partielle Fällung der heifsen Säurelösung mittelst Bleizucker entfernt war. Als in die von dem geringen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff geleitet, dann filtrirt und das Filtrat mit Salpetersäure versetzt wurde, fiel die Nitrosäure in körnigen sandigen Krystallen heraus, während sie bis dahin in feineren weichen nadelförmigen Krystallen erschienen war. Die etwas dunklere Färbung, die das sandige Präparat noch hatte, verschwand beim Erwärmen mit etwas concentrirter Salpetersäure; dann wurde es mit kaltem Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Nunmehr zeigten Styphninsäure und Trinitroresorcin im Aefseren und bei allen Reactionen genau die gleichen Erscheinungen, so dafs die Identität dieser beiden Verbindungen als feststehend betrachtet werden darf. Die Analysen ergaben :

		Styphninsäure (Schreder)	Trinitroresorcin (Weselsky)
$C_6H_3N_3O_8$	berechnet	gefunden	
C	29,38	29,42	29,41
H	1,22	1,64	1,62

Das Trinitroresorcin kann durch freiwilliges Verdunsten einer verdünnten alkoholischen Lösung in prächtigen grofsen schwefelgelben Krystallen erhalten werden, die nach einer Messung, welche ich der Gefälligkeit des Herrn Professor Ditscheiner verdanke, folgende Verhältnisse zeigen.





Krystallform : Hexagonal. Optisch negativ.

$$a : c = 1 : 1{,}60553$$

$$\xi = 84°52' = xy = yz = xz.$$

Beobachtete Flächen : Die Endfläche 111,
die sechsseitige Pyramide 100 . 22$\bar{1}$,
das sechsseitige Prisma 2$\bar{1}\bar{1}$.

	berechnet	beobachtet: Trinitroresorcin	beobachtet: Styphninsäure
100 . 22$\bar{1}$	= —	50°13′	50°12′
100 . $\bar{1}$2$\bar{1}$	= 115°3′	115°7′	115°8′
100 . 1$\bar{2}$1	= 64°54′	—	—
111 . 100	= 58°5′	57°58′	57°56′
111 . 2$\bar{1}\bar{1}$	= 90°0	90°0	90°0
100 . 2$\bar{1}\bar{1}$	= 31°55′	31°48′	32°2
11$\bar{2}$. 2$\bar{1}\bar{1}$	= 60°0	60°0	—
100 . $\bar{1}$22	= 116°10′	—	—
100 . 001	= 94°40	—	—

Die krystallographische Uebereinstimmung beider ist somit eine vollständige.

Triamidoresorcin.

Erwärmt man in einem geräumigen Kolben Trinitroresorcin mit Zinn und Salzsäure, so hat eine stürmische Reaction statt, die, wenn sie zu Ende ist, eine etwas dickliche Flüssigkeit von meist dunkelrother Farbe hinterläfst. Diese Farbe

wenigstens mufs sie haben, wenn die Umsetzung vollständig gewesen sein soll. Ist die Flüssigkeit nur grünbraun, so mufs noch mit neuen Mengen Zinn und Salzsäure erwärmt werden, bis sie roth geworden ist. Alsdann krystallisirt sie auch beim Erkalten, wenn sie concentrirt genug war, von selbst, oder doch auf Zusatz neuer Mengen von concentrirter Salzsäure. Das Product ist ein etwas gefärbter, aus feinen Prismen bestehender Krystallbrei, welchen man zuerst auf einen Trichter abtropfen läfst, und hierauf auf porösen Thonplatten von der sauren Lauge befreit. Zur Reinigung löst man es in möglichst wenig Wasser, filtrirt, und versetzt das Filtrat wieder mit concentrirter Salzsäure. Nur auf diese Weise läfst sich die in Wasser sehr lösliche Substanz ohne Verlust umkrystallisiren. Sie wird wieder auf porösen Thonplatten vorgetrocknet, dann mit Alkohol gewaschen und schliefslich unter der Luftpumpe getrocknet. Sie ist völlig farblos, zeigt in ihrer breiigen Form einen schönen Atlasglanz und oxydirt sich in ihrer wässerigen Lösung an der Luft äufserst rasch unter schöner rother Färbung. Die Analyse ergiebt die Zusammensetzung des salzsauren Triamidoresorcins verbunden mit Zinnchlorür. Das Salz war im Vacuum getrocknet. Im Wasserbade beginnt es bereits sich zu zersetzen.

1. 0,308 Grm. Substanz gaben 0,175 Kohlensäure und 0,087 Wasser.
2. 0,647 Grm. Substanz gaben 0,967 Silberchlorid.
3. 0,5695 Grm. Substanz gaben 0,182 Zinnoxyd.
4. 0,67 Grm. Substanz gaben 0,215 Zinnoxyd.

$C_6H(OH)_2(NH_2)_2 . 3\,HCl + SnCl_2 + H_2O$

	berechnet	gefunden	
C_6	15,25	15,49	—
H_{14}	2,96	3,13	—
Sn	25,02	25,13	25,24
Cl_5	37,64	36,96	—

Aus dieser Zinndoppelverbindung läfst sich zunächst das salzsaure Triamidoresorcin leicht gewinnen, wenn man aus der wässerigen Lösung derselben das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt, und das vom Schwefelzinn ablaufende wasserhelle Filtrat unter der Luftpumpe eindampft. Bei passender Concentration krystallisirt dann die Verbindung oft in sehr schönen grofsen, etwas gelblich gefärbten Krystallen. Aus concentrirten Lösungen erhält man zu Drusen vereinigte Nadeln. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser. Aus einigermafsen concentrirten Lösungen fällt sie auf Zusatz von Salzsäure schnell heraus. Sie färbt sich an der Luft bald roth, zersetzt sich trocken sowohl wie gelöst schon beim Erwärmen auf 100°, wobei sie zuerst roth, dann braun wird. Versetzt man eine Lösung der reinen Verbindung mit Ammoniak, so bemerkt man zuerst eine gelbliche, schnell ins Braune und Grüne übergehende Färbung, und bald darauf erfüllt sich die Flüssigkeit mit feinen grau-grünen Nädelchen, die einen schönen metallischen Glanz besitzen. Mit Aetzkali entsteht in der wässerigen Lösung eine aus dem Röthlichgelben bei Berührung mit der Luft schnell ins dunkel Königsblaue übergehende Färbung. Auch wenn man eine mit ausgekochtem Wasser bereitete Lösung über Quecksilber mit Ammoniak zusammenbringt, färbt sie sich bald, und wird zuletzt fast undurchsichtig blau. Die Analysen der im Vacuum getrockneten Substanz ergaben folgende Zahlen :

1. 0,298 Grm. Substanz gaben 0,28 Kohlensäure und 0,135 Wasser.
2. 0,304 Grm. Substanz gaben 0,285 Kohlensäure und 0,135 Wasser.
3. 0,568 Grm. Substanz gaben 0,867 Silberchlorid.
4. 0,2995 Grm. Substanz gaben 36,75 CC. Stickstoff bei 754,4 MM. Bar. und 13° C.

Der Formel $C_6H(OH)_2(NH_2)_3 . 3HCl + H_2O$ entspricht :

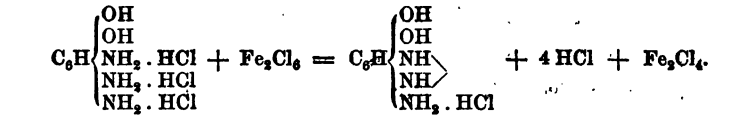
	berechnet	gefunden	
C_6	25,49	25,62	25,55
H_{14}	4,95	5,03	4,93
N_3	14,86	14,41	—
Cl_3	37,68	37,74	—

Salzsaures Amidodiimidoresorcin.

Mit diesem Namen kann man eine Verbindung bezeichnen, welche dem salzsauren Amidodiimidophenol parallel ist. Heinzel*) erhielt diese letztere bei der Behandlung einer Lösung von salzsaurem Triamidophenol mit Eisenchlorid in der Form kleiner brauner Krystalle, die im reflectirten Licht einen blauen metallischen Glanz zeigen. — Eine Lösung von salzsaurem Triamidoresorcin färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid dunkel-kirschroth, und giebt bei einiger Concentration sofort, bei gröfserer Verdünnung auf Zusatz von Salzsäure eine Ausscheidung kleiner dunkelrother Nadeln mit blauem metallischem Glanz, der Verbindung Heinzel's ähnlich. In noch einfacherer Weise entsteht der Körper, wenn man durch eine Lösung des salzsauren Triamidoresorcins so lange Luft saugen läfst, bis sie ganz dunkelroth geworden ist. Schon während dieser Operation erfüllt sich meistens die Flüssigkeit mit den schönen rothen Nadeln, die fast quantitativ erhalten werden, wenn hinterher noch etwas Salzsäure zugesetzt wird, was ihre Löslichkeit in Wasser vermindert. Sie sind in kaltem Wasser nicht allzu löslich und lassen sich durch Eindampfen einer solchen Lösung nur zum kleinsten Theil wieder erhalten. Die Hauptmenge zersetzt sich unter Bildung einer braunen Ausscheidung. Läfst man aber eine kalt bereitete Lösung unter der Luftpumpe verdampfen, so kann man die Verbindung in prachtvollen,

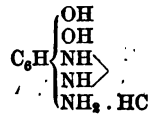
*) Journal für practische Chemie C, 216.

5 bis 6 Millimeter langen flachen schmalen Nadeln erhalten. Aetzkali verwandelt die rothe Farbe ihrer Lösung in eine dunkelkönigsblaue. Die Analyse führt zur Formel $C_6H_8N_3O_2Cl$ (bei 100° getrocknet) und die Bildung der Verbindung ist demnach offenbar :



Die Analyse ergab :

1. 0,2865 Grm. Substanz gaben 0,391 Kohlensäure und 0,111 Wasser.
2. 0,3005 Grm. Substanz gaben 0,405 Kohlensäure und 0,118 Wasser.
3. 0,3195 Grm. Substanz gaben 62,5 CC. Stickstoff bei 752,4 MM. Barometerstand und 16° C.
4. 0,393 Grm. Substanz gaben 0,2975 Silberchlorid.

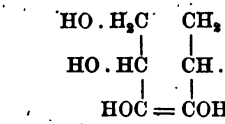


	berechnet	gefunden	
C_6	37,46	37,21	36,83
H_8	4,22	4,3	4,37
N_3	22,16	22,53	—
Cl	18,73	18,70	—

Unter den Reactionen des salzsauren Triamidoresorcins ist erwähnt, dafs eine mit Ammoniak versetzte Lösung desselben bei Luftzutritt kleine grüne metallglänzende Nadeln ausscheidet. Dieselbe Verbindung bildet sich auch, wenn mit Ammoniakdämpfen beladene Luft durch eine solche Lösung aspirirt wird, und endlich verwandeln sich mit Wasser zu einem Brei angerührte Krystalle des rothen salzsauren Triamidoresorcins augenblicklich in diese Verbindung, wenn man Ammoniak hinzutröpfelt. Dieselbe ist so gut wie unlöslich in kaltem Wasser, besitzt besonders in aufgeschlämmtem Zustande den dunkelgrünen Metallglanz in hohem Grade, ist

in welcher er diese Verbindungen neu formulirt, von der Annahme ausgehend, sie seien „gesättigte Abkömmlinge des Hexylwasserstoffs C_6H_{14}, und zwar Derivate eines siebensäurigen Alkohols $C_6H_7(OH)_7$, der indefs, weil er zwei Hydroxylatome an einem Kohlenstoffatom gebunden enthält, wahrscheinlich nicht existenzfähig ist. Beim Versuch ihn darzustellen wird er sich eben so wie die Aldehydalkohole .... in Wasser und sein erstes Anhydrid $C_6H_7\begin{cases}O\\(OH)_5\end{cases}$ zerlegen. Dieses ist der Traubenzucker."

Gegen die in meiner und Habermann's Untersuchung „*zur Kenntnifs einiger Zuckerarten*" *) vorgeschlagene Structur des Traubenzuckers



erhebt er den Einwand, dafs die in ihr befindlichen COH-Gruppen keine Aldehydgruppen sind, und es mufs zugegeben werden, dafs, indem wir von diesen Gruppen die Möglichkeit ableiten zu können glaubten, „die Reductionswirkungen, und das in manchen Stücken aldehydartige Verhalten der Glucose" zu erklären, es der Erläuterung bedurft hätte, es seien damit nicht Aldehyde gewöhnlicher Art gemeint, sondern Verbindungen, die sich bei einigen Reductionen wie Aldehyde verhalten und doch nicht die Gruppe $-C\overset{O}{\underset{H}{=}}$, sondern die Gruppe $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-H$ enthalten, die in unserer Formel steht.

Das Brenzcatechin, die Gallussäure, Pyrogallussäure sind nur die auffallendsten Beispiele zahlreicher solcher Verbindungen,

*) Diese Annalen CLV, 120.

aus deren Formeln hervorgeht, dafs es nicht immer ausschliefslich von der ersteren Art der Bindung des O und H an C abhängt, ob ein Körper in seinen Reductionswirkungen ein aldehydartiges Verhalten zeigt, sondern dafs auch die zweite dieser Bindungsformen ihn zu solchem Verhalten befähigen kann.

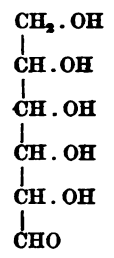
Nimmt man dann für diese in unserer Formel gebrauchten Gruppen eine andere Function als für die übrigen OH enthaltenden an, so hat es weniger Befremdendes, dafs der Wasserstoff in ihnen auch von der Substitutionsfähigkeit durch das Radical der Essigsäure ausgeschlossen ist, wie bei dem Versuch von Schützenberger und Naudin.

Ich will mich jedoch diefsmal nicht dabei aufhalten, die in unserer Arbeit entworfenen Formeln zu vertheidigen, da sich bald eine passendere Gelegenheit bieten wird, auf sie zurückzukommen. Bei der Fortsetzung dieser Arbeit sind wir zu neuen Thatsachen über das Dextrin und die Stärke gelangt, welche eine Erweiterung der theoretischen Betrachtungen gestatten werden.

In diesen Zeilen möchte ich blofs darauf aufmerksam machen, dafs Fittig bei seinen Deductionen, so logisch sie auch sind, wenn man seine erste Hypothese zugiebt, von einem Verhältnifs sich zu vergewissern versäumt hat, welches für die Richtigkeit seiner Formeln von gröfstem Belang ist, mit dem sie, wie ich glaube, stehen und fallen.

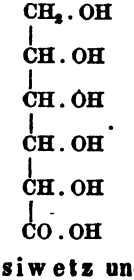
Er sagt (S. 15) : „die reducirenden Eigenschaften des Traubenzuckers und sein Verhalten bei weiterer Oxydation charakterisiren denselben scharf als Aldehyd.“

„Es kommt demselben sonach die Formel



zu.“ Und dann schliefst er weiter (S. 17) :

„Bei vorsichtiger Oxydation des Traubenzuckers wird, wie bei allen Aldehyden, die Gruppe CHO in Carboxyl CO.OH verwandelt, und es entsteht eine *einbasische*, sechsatomige Säure, $C_6H_{12}O_7$:



„Dieses ist die von Hlasiwetz und Habermann vor Kurzem durch successive Einwirkung von Chlor und Silberoxyd auf eine Lösung von Traubenzucker erhaltene einbasische Gluconsäure.“

Man sieht also, es ist eine nothwendige Consequenz von Fittig's Anschauungen, dafs die Gluconsäure *einbasisch* sein *mufs*.

Wir unserestheils hatten angegeben :

„Die Basicitätsverhältnisse der Gluconsäure sollen gelegentlich noch genauer untersucht werden. Das Bleisalz zeigt, dafs 4 Atome Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden können. Die anderen analysirten Salze weisen für die Gruppe C_6 nur den Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Metall aus.“

„Es mufs indessen bemerkt werden, dafs die Lösungen dieser Salze eine entschieden saure Reaction auf Lackmus zeigen."

War schon in dieser Bemerkung der Zweifel angedeutet, dafs die Gluconsäure nur einbasisch sei, so haben uns kürzlich angestellte Versuche die Gewifsheit verschafft, dafs sie *zweibasisch* ist. Es läfst sich z. B. das einbasische Kalksalz derselben leicht in ein *zweibasisches* verwandeln, wenn man in eine nicht zu verdünnte lauwarme Lösung desselben Kalkmilch vorsichtig so lange einträgt, als das suspendirte Kalkhydrat beim Umschwenken noch schnell verschwindet. Filtrirt man rasch, sobald eine bleibende Trübung eintritt, und erhitzt das klare Filtrat, so scheidet sich sofort, und wenn der Siedepunkt erreicht ist fast vollständig, das zweibasische Salz als ein weifser, dicker, undeutlich krystallinischer Schlamm aus, den man schnell waschen, filtriren und pressen mufs. Trotzdem vermeidet man schwer, dafs das Salz ein wenig überschüssigen Kalk enthält. Scheidet man es nicht durch Erhitzen seiner Lösung aus, sondern läfst diese unter der Luftpumpe eintrocknen, so erhält man es als gummiartige rissige Masse, die zerrieben selbst in kochendem Wasser sich nur spurenweise löst.

Wir erhielten für das bei 120° getrocknete Präparat bei der Analyse folgende Zahlen :

		$C_6H_{10}\overset{''}{C}aO_7$
C	29,5	30,7
H	4,4	4,2
Ca	18,0	17,1.

Die bei der Darstellung durch Erhitzen von dem zweibasischen Salz ablaufende Lauge löst wieder Kalkhydrat, und das Filtrat liefert erhitzt noch eine gewisse Menge der Verbindung.

Hatte man gleich Anfangs etwas zu viel Kalkhydrat zugebracht, so kann sich der gröfste Theil derselben gleich so ausscheiden, dafs man aus dem erhitzten Filtrat nur noch kleine Mengen erhält. Salmiaklösung löst das Salz mit grofser Leichtigkeit auf, und darum erhält man es auch nicht, wenn man mit einer ammoniakalisch gemachten Chlorcalciumlösung es darzustellen versucht.

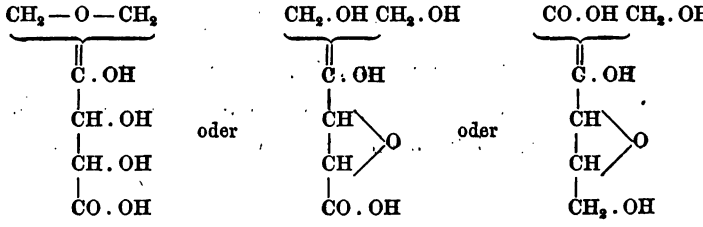
Das einbasische Barytsalz hatten wir nicht mehr zur Verfügung, um es auf ein analoges Verhalten gegen Aetzbaryt zu prüfen. Allein man kann sich für die Darstellung des *zweibasischen* Barytsalzes auch des einbasischen Kalksalzes bedienen.

Versetzt man dessen Lösung mit Barytwasser und erhitzt das Gemisch zum Sieden, so scheidet es sich in weifsen Flocken aus. Bei 120° getrocknet wurde darin gefunden:

		$C_6H_{10}\overset{''}{B}aO_7$
C	21,0	21,7
H	3,2	3,0
Ba	42,8	41,4.

Mit derselben Bestimmtheit wie von der Gluconsäure sagt Fittig auch von der *Lactonsäure* aus, dafs sie nur einbasisch sei.

„Die Lactonsäure, welche Hlasiwetz und Barth aus dem Milchzucker und dem Arabin durch eine ähnliche Reaction wie die Gluconsäure aus dem Traubenzucker erhielten .... ist sehr wahrscheinlich nach einer der drei sehr ähnlichen Formeln:



constituirt, von denen wieder die erstere die gröfsere Wahrscheinlichkeit für sich hat, weil nach ihr sich die Bildung von Schleimsäure bei weiterer Oxydation der Lactonsäure am Ungezwungensten erklärt."

„Die Lactonsäure ist jedenfalls eine *einbasische*, vieratomige Säure. . . . . ."

Es war nun zwar, als ich mit Barth diese Säure darstellte, uns nicht gelungen, andere als einbasische Salze zu erhalten; wir hatten die Frage nach ihrer Basicität nicht zu erledigen vermocht, jedoch auf die Wahrscheinlichkeit hingewiesen, dafs sie mehrbasisch sei *).

In der That zeigte sich jetzt, dafs *zweibasische* Salze des Kalks und Baryts genau in derselben Weise entstehen wie bei der Gluconsäure.

Das *Kalksalz* gab bei der Analyse :

		$C_6H_8\overset{''}{C}aO_6$
C	32,7	33,3
H	4,0	3,7
Ca	18,9	18,5.

Das *Barytsalz* bildet sich auf Zusatz von Barytwasser zu einer Lösung des einbasischen Kalksalzes schon in der Kälte **).

Nach diesen, den Behauptungen Fittig's so widersprechenden Erfahrungen kann ich mich nicht entschliefsen, die von ihm ausgedachten Formeln anzunehmen, so wenig ich auch auf den in unserer Abhandlung entworfenen bestehe, wenn sie mit den Thatsachen nicht im Einklang sind.

Sind diese in genügender Anzahl vorhanden, so ist, wie Jeder zugeben wird, der Entwurf solcher Schemata der müheloseste Theil einer Arbeit.

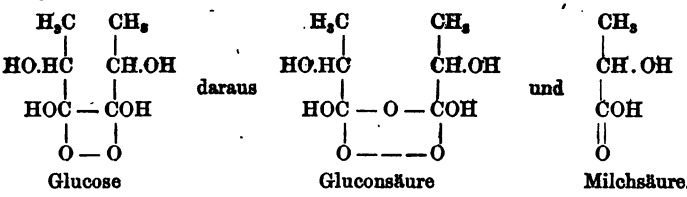
---

*) Vgl. diese Annalen CXXII, 106.

**) Das Verhalten dieser Säuren wird nunmehr dazu benutzt werden können, sie mit Umgehung des Silberoxyds darzustellen.

Ich habe schon erwähnt, dafs wir noch weitere zu sammeln im Begriffe sind. Auch ein experimenteller Vergleich der Mannitsäure v. Gorup's mit der ihr gleich zusammengesetzten Gluconsäure ist vorbereitet.

Eine wesentliche Bereicherung unserer Kenntnisse über den Zucker ist uns kürzlich durch Hoppe-Seyler geworden, welcher gezeigt hat, dafs aus der Glucose so leicht Milchsäure entstehen kann, wenn man sie mit Natronlauge erwärmt *). Und da es Aethylidenmilchsäure ist, die sich hier bildet, so sind wahrscheinlich im Zucker die Radicale CH_3 und $CH.OH$ vorhanden. Dann könnte man haben :



Glucose — Gluconsäure — Milchsäure.

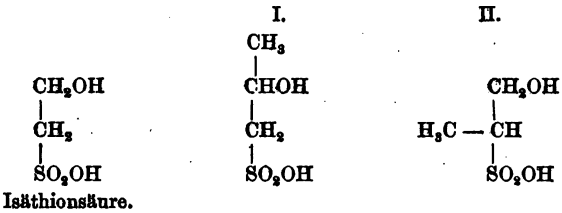
Indessen wird einzig und allein die Synthese im Stande sein, die Structurformeln der Zuckerarten und ihrer Derivate endgültig festzustellen.

Ueber die Bildung einer Methyloisäthionsäure;

von *E. Erlenmeyer.*

Nach unseren heutigen Anschauungen sind zwei isomere methylirte Isäthionsäuren möglich :

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin, 1871, 346.

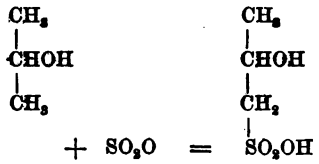


Isäthionsäure.

Man konnte voraussetzen, dafs eine dieser beiden Säuren resp. ein Salz derselben durch Vereinigung von Propylenoxyd (methylirtem Aethylenoxyd) mit saurem schwefligsaurem Alkali entstehen müsse, wie ich in Gemeinschaft mit Dr. Darmstaedter (Zeitschr. f. Chem. 1868, 342) aus Aethylenoxyd und saurem schwefligsaurem Alkali isäthionsaures Salz erhalten habe.

Das Experiment hat diese Voraussetzung bestätigt und Herr Friedrich Carl wird demnächst die nähere Beschreibung der betreffenden Versuche und Producte folgen lassen.

Wir sind damit beschäftigt, durch dieselbe Reaction, welche eine allgemeine zu sein scheint, die analogen kohlenstoffreicheren Verbindungen aus den entsprechenden Olenoxyden darzustellen. Andererseits werden wir versuchen, den Pseudopropylalkohol durch Behandlung mit Schwefelsäureanhydrid u. s. w. in Methyloisäthionsäure überzuführen, und da sich hier voraussichtlich die erste Verbindung bilden wird, wie es die folgende Gleichung versinnlicht:



so wird sich wohl entscheiden lassen, ob dieselbe identisch oder isomer ist mit der Säure, welche wir aus Propylenoxyd erhalten haben.

Es ist möglich, dafs die von Schwarz (Ber. d. deutsch. chem. Ges. III, 693) und die von Falk (Journ. für pract.

Chem. CX, 274) dargestellten Säuren der Quintangruppe in ähnlicher Weise von einander verschieden sind, wie die oben mit I. und II. bezeichneten der Propangruppe; freilich wohl kann hier die Isomerie auch in einer Verschiedenheit der Kohlenstoffkerne ihren Grund haben.

Zur Fleischmilchsäure;

von *Demselben.*

Im Verlaufe meiner Untersuchungen über die Milchsäuren verschiedenen Ursprungs, mit denen ich schon seit längerer Zeit beschäftigt bin, habe ich besonders bezüglich der Fleischmilchsäure einige Beobachtungen gemacht, die mit Angaben anderer Forscher nicht im Einklang stehen.

So giebt Engelhardt (diese Annalen LXV, 363) an, dafs sich fleischmilchsaures Zink in 2,23 Th. kaltem und eben so viel kochendem Alkohol löse. Ich fand die Löslichkeit in Alkohol weit geringer als in Wasser.

Nach Dosios (diese Annalen CXLVI, 168) soll die Fleischmilchsäure durch chromsaures Kali und Salpetersäure einerseits und Salpetersäure für sich andererseits zu Malonsäure oxydirt werden. Es ist mir trotz genauer Befolgung des von Dosios angegebenen Verfahrens weder in dem einen, noch in dem anderen Fall gelungen, Malonsäure unter den Oxydationsproducten der Fleischmilchsäure nachzuweisen.

Ferner hat Wislicenus (Ber. d. deutsch. chem. Ges. II, 620) mitgetheilt, dafs sich das Zinksalz der Fleischmilchsäure durch Zusatz von starkem Alkohol zu seiner warm concentrirten Lösung in ein schwer lösliches krystallinisches Salz, welches ausfällt, und ein amorphes gelöst bleibendes

spalte. Bei Wiederholung dieses Versuches fand ich, dafs die weingeistige Mutterlauge von dem krystallinischen Salz buchstäblich bis zum letzten Tropfen krystallisirte.

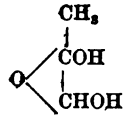
Trotzdem dafs zu der heifs gesättigten Lösung des Zinksalzes mehr als das zehnfache Volum starken Alkohols hinzugesetzt worden war, blieb die Lösung auch nach dem Abkühlen noch längere Zeit ganz klar. Erst nachdem ich einige Kryställchen in die Lösung hatte fallen lassen, bildeten sich nach Verlauf einer Stunde den Wegen entsprechend, welche die Kryställchen genommen hatten, vier ganz isolirt und aufrecht stehende Röhren, deren Wände aus einem Netzwerk feinnadeliger Krystalle zusammengefügt waren; von diesen Röhren aus schied sich dann sehr allmälig eine äufserst voluminöse, aus haarfeinen Nadeln bestehende Krystallmasse ab, die den Kolben ganz erfüllte und den Inhalt zum Gestehen brachte. Diese Masse fiel über Nacht zu einem sandigen Krystallpulver zusammen, das sich auf dem Boden des Kolbens absetzte.

Dieses Zerfallen der nadelförmigen Krystalle zu einem Krystallpulver einerseits und der Krystallwassergehalt des Zinksalzes, den ich fand, andererseits entsprechen so vollkommen den Angaben von Engelhardt, dafs man glauben sollte, wir hätten dasselbe Salz in Händen gehabt. Die Differenz in der Löslichkeit in Alkohol liefse sich vielleicht durch meine Beobachtung erklären, dafs das Zinksalz unter Umständen stark übersättigte alkoholische Lösungen zu bilden vermag.

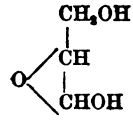
Die Abweichung meiner Beobachtungen von denen von Dosios einerseits und Wislicenus andererseits liefse sich allenfalls verstehen, wenn man die Annahme macht, dafs die Fleischflüssigkeit *manchmal* zwei verschiedene Milchsäuren enthält, von welchen die eine sowohl bei der Oxydation Malonsäure liefert, als auch ein in Alkohol lösliches nicht

krystallisirendes Zinksalz bildet, dafs aber diese beiden Milchsäuren nicht immer nebeneinander vorkommen.

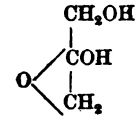
Ob die eine oder die andere oder mehrere der bekannten Milchsäuren verdoppelte Molecule enthalten, wie es Heintz (diese Annalen CLVII, 323) annimmt, oder wie ich es früher (Ber. d. deutsch. chem. Ges. III, 342) angedeutet habe, läfst sich vielleicht durch Bestimmung der Dampfdichte der Aethylester ermitteln. Ich halte es übrigens auch für möglich, dafs es Verbindungen $C_3H_6O_3$ von anderer Constitution, z. B. so wie es Socoloff (diese Annalen CL, 185) angenommen hat, oder von folgender Constitution giebt, welche ebenfalls wie die gewöhnlichen Carbonsäuren den Charakter von Säuren besitzen können :



und



oder sogar



.

Entsprechend diesen könnten dann auch noch Säuren existiren, welche mit der Propionsäure metamer wären. Es wird eben in meinem Laboratorium Propylenoxyd dargestellt, um zu sehen, ob es sich nicht durch geeignete Oxydationsmittel in eine solche isomere Propionsäure überführen läfst.

Ausgegeben am 20. Mai 1871.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CLVIII. Bandes drittes Heft.

Ueber Acridin;

von *C. Graebe* und *H. Caro*.

Wie wir in einer kurzen Notiz *) vor einiger Zeit mitgetheilt haben, ist es uns gelungen, aus dem rohen Anthracen eine Verbindung von basischen Eigenschaften zu isoliren. Derselben haben wir den Namen *Acridin* gegeben, da sie auf die Epidermis und die Schleimhäute stark reizend einwirkt. Sie findet sich in geringer Menge in dem halb festen, halb flüssigen Product, welches beim Fractioniren des Steinkohlentheers ungefähr zwischen 300 bis etwas über 360° Siedepunkt erhalten wird und zur Gewinnung des Anthracens dient. Aus dieser Masse, also aus dem rohen, noch nicht mit Lösungsmitteln behandelten Anthracen, gewinnt man das Acridin durch Ausziehen mit verdünnter Schwefelsäure und Fällen der erhaltenen sauren Lösung mit Kaliumbichromat. Es bildet sich ein schmutzig-brauner Niederschlag, welchen man wiederholt mit viel Wasser auskocht. Beim Erkalten der heifs filtrirten Auszüge scheiden sich orangegelbe Krystalle des chromsauren Acridins aus. Diese werden gut aus-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1870, 476.

gewaschen, durch Erwärmen mit Ammoniak zerlegt und die in Freiheit gesetzte Base durch Waschen mit kaltem Wasser vom gebildeten chromsauren Ammoniak befreit. Gewöhnlich ist das so erhaltene Acridin nicht sofort rein und besitzt nicht den richtigen Schmelzpunkt 107°. Kleine Mengen lassen sich leicht durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser von den fremden Beimengungen befreien. Wegen der Schwerlöslichkeit des Acridins in Wasser ist es aber bei etwas gröfserer Menge vorzuziehen, dasselbe in das chlorwasserstoffsaure Salz überzuführen, indem man es in heifser verdünnter Salzsäure löst. Zu der filtrirten Lösung fügt man concentrirte Salzsäure hinzu, um eine reichlichere Ausscheidung zu bewirken, da das chlorwasserstoffsaure Acridin sich in reinem Wasser viel leichter löst, wie in Salzsäure. Die gebildeten gelben Krystalle werden mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen und dann durch Ammoniak zerlegt. Auch das in der Mutterlauge enthaltene salzsaure Acridin läfst sich durch Eindampfen der Lösung und weiteres Umkrystallisiren meist leicht von den der Base anhängenden ölförmigen Begleitern trennen.

Das reine *Acridin* ist eine farblose Verbindung, doch ist es häufig und besonders wenn es gröfsere Krystalle bildet, etwas bräunlich gefärbt. Aus wässeriger Lösung scheidet es sich in Blättchen oder breiten Nadeln aus. In deutlich ausgebildeten Säulen, die sich häufig kreuzförmig durchschneiden, erhält man es bei langsamer Krystallisation aus verdünntem Alkohol.

Herrn Dr. P. Groth verdanken wir folgende Angaben über dieselben.

„Die bräunlichgelben durchsichtigen Krystalle sind kleine rechtwinkelig vierseitige Prismen des rhombischen Systems, deren Kanten oft nur schmal abgestumpft erscheinen durch

das verticale Prisma, während ein stumpfes Doma die Endigung bildet."

Krystallsystem : rhombisch.

a : b : c = 0,6556 : 1 : 0,3346.

Vorkommende *Flächen* : a = ∞P∞, b = ∞P̆∞, p = ∞P, q = P̆∞.

Winkel :

	berechnet	beobachtet
p : p =	113°30′	
p : b =		123°15
q : q =	143°0′	143°5
q : b =		108°30.

Das Acridin schmilzt bei 107° C., beginnt aber schon gegen 100° in breiten grofsen Nadeln zu sublimiren und über 360° erhitzt destillirt es unverändert. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt es sich ziemlich leicht. Es löst sich wenig in siedendem und kaum in kaltem Wasser, dagegen leicht in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Kohlenwasserstoffen. Die verdünnten Lösungen zeigen im reflectirten Licht eine schöne blaue Färbung. Es besitzt schwache, aber deutlich mit Lackmus wahrzunehmende alkalische Reaction.

Die freie Base wie ihre Salze wirken selbst in sehr verdünnter Lösung heftig brennend auf die empfindlicheren Theile der Haut. Noch stärker greifen sie die Schleimhäute an. Der Staub oder die Dämpfe derselben verursachen in geringster Menge eingeathmet einen starken Reiz zum Niesen und in etwas gröfserer Menge auch zum Husten. Vermuthlich ist die brennende Wirkung der hochsiedenden Theile des Steinkohlentheers auf die Haut überwiegend dem Gehalt an Acridin zuzuschreiben.

Das freie Acridin besitzt einen eigenthümlichen Geruch, der besonders beim Erwärmen deutlich auftritt.

Die Analyse des Acridins führt zur Formel $C_{12}H_9N$, die, wie aus der Untersuchung der Salze und der durch Reduction entstehenden Verbindungen hervorgeht, mit grofser Wahrscheinlichkeit zu verdoppeln ist. Wir nehmen deshalb auch in dieser Abhandlung die Formel $C_{24}H_{18}N_2$ an, behalten uns aber vor, durch weitere Untersuchungen ihre Richtigkeit zu prüfen.

1) 0,2357 Grm. gaben 0,7453 CO_2 und 0,1172 H_2O.
2) 0,2155 Grm. gaben 0,6831 CO_2 und 0,1064 H_2O.
3) 0,2226 Grm. gaben 0,7061 CO_2 und 0,1059 H_2O.
4) 0,2869 Grm. gaben 19,6 CC. Stickstoff bei 12,2° und 760,9 MM. Barometerstand.
5) 0,4080 Grm. gaben 27,0 CC. Stickstoff bei 14,0° und 752,3 MM. Barometerstand.

	berechnet		gefunden		
C_{24}	288	86,23	86,24	86,45	86,51
H_{18}	18	5,39	5,52	5,48	5,29
N_2	28	8,38	8,09	7,75	—
	334	100,00.			

Verhalten des Acridins. — Das Acridin zeichnet sich durch aufserordentliche Beständigkeit aus; es ist uns deshalb bisher nur gelungen, eine Reihe von Salzen und Derivaten darzustellen, aber keine Zersetzungsproducte zu erhalten, die einen tieferen Einblick in den chemischen Bau desselben gestatten. Salpetersäure verwandelt das Acridin in die unten beschriebenen Nitroderivate. Schwefelsäure wirkt bei 100° noch nicht ein, über 200° erhitzt bilden sich Sulfosäuren. Mehrere Analysen des Baryum- und Bleisalzes nähern sich den Zahlen, die der Trisulfosäure entsprechen. Da es uns aber bisher wegen der Leichtlöslichkeit der Salze nicht gelang, gut charakterisirte Verbindungen zu erhalten und die analytischen Resultate ziemlich erhebliche Abweichungen unter einander zeigen, so müssen wir es unentschieden lassen, welche Sulfosäuren entstanden sind.

Kalihydrat verändert das Acridin weder beim Schmelzen in einem offenen Gefäfs, noch mit wenig Wasser vermengt beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 280°. Concentrirte Salzsäure wirkt bei derselben Temperatur nicht auf Acridin ein. Ueber glühenden Zinkstaub und Natronkalk läfst es sich unzersetzt destilliren. Auch gegen Oxydationsmittel zeigt es grofse Beständigkeit. Am Leichtesten wird Acridin von Natriumamalgam verändert und in die unten beschriebenen Reductionsproducte verwandelt. Durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure wird eine braunrothe Substanz gebildet, aus der sich kein krystallisirbarer Körper abscheiden liefs. Jodäthyl wirkt nicht substituirend auf Acridin, sondern addirt sich hinzu.

Salze des Acridins.

Mit den stärkeren Säuren bildet das Acridin Salze, die sich durch Krystallisationsfähigkeit auszeichnen, aber in wässeriger Lösung nicht sehr beständig sind. Selbst bei den Verbindungen der Schwefelsäure und Salzsäure tritt beim Kochen mit viel Wasser theilweise Spaltung ein. Das Acetat, welches in Lösung durch Eintragen von Acridin in verdünnte Essigsäure erhalten wird, liefs sich nicht durch Abdampfen in fester Form gewinnen, da hierbei ein Zerfallen eintrat und sich Krystalle von freiem Acridin ausschieden. Mit Kohlensäure verbindet sich das Acridin nicht und es wird daher durch Vermischen eines Acridinsalzes mit kohlensaurem Natron die Base in freiem Zustand erhalten. Die unten angeführten Thatsachen sprechen für die Existenz zweier Reihen von Salzen, wie sich diefs namentlich bei den Verbindungen mit Salzsäure und Jodäthyl zeigt.

Die Acridinsalze sind ausnahmslos gelb gefärbt und ihre sehr verdünnten, im durchgehenden Licht fast vollkommen farblos erscheinenden Lösungen zeigen im reflectirten

Licht eine prachtvoll blaue Färbung. Diese geht um so mehr in eine grüne über, je concentrirter die Lösungen sind, und bei stark gelb gefärbter Flüssigkeit ist diese Erscheinung nicht mehr wahrzunehmen.

Acridinsulfat, $C_{24}H_{18}N_2$, $H_2SO_4 + H_2O$. — Aus einer Lösung von Acridin in verdünnter Schwefelsäure scheiden sich, wenn nur wenig überschüssige Säure vorhanden ist, beim Erkalten goldgelbe Nadeln oder bei langsamer Krystallisation ziemlich grofse Säulen des neutralen schwefelsauren Acridins aus. Beim Liegen über Schwefelsäure verwittern sie, halten aber noch ein Molecul Krystallwasser zurück und sind obiger Formel entsprechend zusammengesetzt.

1) 0,2227 Grm. gaben 0,5210 CO_2 und 0,0989 H_2O.
2) 0,4409 Grm. gaben 0,2116 $BaSO_4$.
4) 1,2200 Grm. gaben 0,6300 $BaSO_4$.

	berechnet	gefunden	
C	64,00	63,80	—
H	4,89	4,90	—
S	7,11	6,74	7,09.

Erwärmt man das Acridinsulfat auf 90 bis 100°, so entweicht das Krystallwasser, aber gleichzeitig verflüchtigt sich Acridin. An einer Glasschale, mit welcher das Salz beim Trocknen bedeckt war, hatten sich farblose Nadeln der freien Base angesetzt. Ein ähnliches Zerfallen findet in geringem Mafse statt, wenn das schwefelsaure Acridin mit viel Wasser längere Zeit gekocht wird.

Das Acridinsulfat löst sich sehr leicht in heifsem Wasser, weniger in kaltem und schwer in Alkohol.

Saures schwefelsaures Acridin, $(C_{24}H_{18}N_2)_2$, $3\,H_2SO_4$, scheidet sich aus stark schwefelsaurer Lösung auf Zusatz von Alkohol in Form gelber Nadeln aus. Nach dem Auswaschen mit verdünntem Alkohol ergab die Analyse Zahlen, die zu obiger Formel führen.

1) 0,2582 Grm. gaben 0,5629 CO_2 und 0,1030 H_2O.
2) 0,2302 Grm. gaben 0,4983 CO_2 und 0,0908 H_2O.
3) 0,6979 Grm. gaben 0,5131 $BaSO_4$.
4) 0,2311 Grm. gaben 0,1664 $BaSO_4$.
5) 0,4018 Grm. gaben 0,2988 $BaSO_4$.
6) 0,2500 Grm. gaben 0,1721 $BaSO_4$.

	berechnet	gefunden			
C	59,87	59,46	59,03	—	—
H	4,88	4,43	4,38	—	—
S	9,98	10,10	9,89	10,11	9,46.

Das saure Salz löst sich sehr leicht in Wasser und schwer in Alkohol. Durch Umkrystallisiren aus Wasser geht es in das neutrale Salz über.

Salzsaures Acridin, $C_{24}H_{18}N_2$, $2\,HCl + 2\,H_2O$, bildet sich durch directe Vereinigung von Acridin und Salzsäure bei Ueberschufs der letzteren. Aus der heifsen wässerigen Lösung krystallisirt es beim Erkalten in bräunlichgelben, oft mehrere Zoll langen Säulen. Um es rein zu erhalten, mufs man es mit verdünnter Salzsäure auswaschen, da es an Wasser leicht Chlorwasserstoff abgiebt. Ueber Schwefelsäure verwittern die Krystalle und ihre bräunlichgelbe Farbe geht durch Wasserverlust in eine rein gelbe über. Das lufttrockene Salz enthält noch zwei Molecule Krystallwasser, welche nicht ohne Verlust von Salzsäure auszutreiben sind. Bei wochenlangem Liegen im Exsiccator verliert es gleichfalls etwas von seiner Säure.

1) 0,2808 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,6752 CO_2 und 0,1375 H_2O.
2) 0,2671 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,1735 AgCl.
3) 1,0322 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,6357 AgCl.

	berechnet für $C_{24}H_{18}N_2$, $2\,HCl + 2\,H_2O$	gefunden	
C	65,01	65,56	—
H	5,42	5,44	—
Cl	16,03	16,06	15,31.

Das salzsaure Acridin ist in Wasser leicht löslich und zwar in heifsem viel mehr wie in kaltem. Salzsäure enthaltendes Wasser löst es in geringerer Menge und Alkohol schwer. Bei einer ganzen Reihe von Analysen des chlorwasserstoffsauren Acridins, welches aus neutraler Lösung krystallisirt war, wurden für Chlor Zahlen erhalten, die zwischen 13 bis 15 pC. schwanken. Das basische Salz $C_{24}H_{18}N_2$, HCl würde 9,6 pC. verlangen. Freie Base war in den analysirten Substanzen nicht zu erkennen.

Salzsaures Acridin-Platinchlorid, $C_{24}H_{18}N_2$, $2HCl + PtCl_4$, fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu einer kalten Auflösung von Acridin in überschüssiger Salzsäure als gelber krystallinischer Niederschlag, der aus mikroscopischen Nadeln besteht. Mit kaltem Wasser ausgewaschen ist er obiger Formel entsprechend zusammengesetzt.

0,2767 Grm. gaben 0,0668 Pt.

	berechnet	gefunden
Pt	26,44	26,31.

In Wasser ist diese Verbindung kaum löslich, beim Kochen zersetzt sie sich nach und nach.

Salzsaures Acridin-Goldchlorid, $C_{24}H_{18}N_2$, $2HCl + 2AuCl_3$. — Goldchlorid bringt in den Lösungen von salzsaurem Acridin eine in Wasser unlösliche gelbe krystallinische Fällung hervor. Die Analyse des lufttrockenen Salzes führt zu obiger Formel.

1) 0,3606 Grm. gaben 0,1393 Au.
2) 0,1917 Grm. gaben 0,0740 Au.

	berechnet	gefunden	
Au	38,78	38,63	38,60.

Salzsaures Acridin-Quecksilberchlorid, $C_{24}H_{18}N_2$, $2HCl + HgCl_2$, entsteht wie die vorher beschriebenen Doppelsalze durch Vermischen der Lösungen beider Bestandtheile und wird als gelber krystallinischer, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten.

0,2440 Grm. gaben 0,0845 Hg_2Cl_2.

	berechnet	gefunden
Hg	29,3	29,5.

Saures chromsaures Acridin, $C_{24}H_{18}N_2$, $2\,CrO_4H_2$. — Dieses zur Gewinnung des Acridins benutzte Salz scheidet sich auf Zusatz von Kaliumbichromat zu der Lösung eines Acridinsalzes als gelber Niederschlag aus, der, über Schwefelsäure getrocknet, obiger Formel entsprechend zusammengesetzt ist.

0,3611 Grm. gaben 0,0950 Cr_2O_3.

0,5522 Grm. gaben 0,1445 Cr_2O_3.

	berechnet	gefunden	
Cr	18,30	18,09	17,96.

In viel kochendem Wasser ist dieses Salz löslich und beim Erkalten krystallisirt es in orangegelben Nadeln aus. Kaltes Wasser löst nur sehr wenig.

Beim Umkrystallisiren aus Wasser, welches kein überschüssiges Kaliumbichromat enthält, wird eine chromärmere Verbindung erhalten.

Wird das trockene Salz erhitzt, so verflüchtigt sich die freie Base unverändert und Chromoxyd bleibt zurück.

Salpetersaures Acridin ist ein in Wasser leicht lösliches und in gelben Nadeln krystallisirendes Salz.

Hyperjodide des Acridins. — Setzt man zu der Auflösung von jodwasserstoffsaurem Acridin in verdünntem Alkohol oder in Wasser eine alkoholische Jodlösung, so entsteht ein braunrother krystallinischer Niederschlag. Durch wiederholtes Umkrystallisiren desselben aus heifsem Alkohol läfst sich ein Salz von der Formel $C_{24}H_{18}N_2$, $2\,HJ + J_2$ rein erhalten.

1) 0,2572 Grm. gaben 0,3165 CO_2 und 0,0556 H_2O.

2) 0,4026 Grm. gaben 0,4520 AgJ.

	berechnet	gefunden
C	34,12	33,60
H	2,37	2,40
J	60,18	60,05.

Dieses Hyperjodid bildet braunrothe Tafeln, die bei langsamem Krystallisiren sehr grofs werden und dann fast schwarz aussehen. Gepulvert erscheint es hell braunroth. In kochendem Alkohol ist es leicht löslich, weniger in kaltem. Wasser fällt es aus der alkoholischen Lösung als braunen krystallinischen Niederschlag. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich langsam; Jod entweicht und jodwasserstoffsaures Acridin geht in Lösung. Dieselbe Umwandlung erleidet das feingepulverte Salz schon in der Kälte durch eine wässerige Lösung von schwefliger Säure.

Folgende Analysen eines mit viel überschüssigem Jod dargestellten und einmal aus Alkohol umkrystallisirten Hyperjodids zeigen, dafs sich gleichzeitig noch jodreichere Verbindungen bilden; doch enthält dasselbe noch überwiegend das Salz mit zwei Atomen Jod, dem in geringer Menge vermuthlich das Hyperjodid, $C_{24}H_{18}N_2$, $2HJ + J_4$, beigemengt ist.

0,3645 Grm. gaben 0,4282 CO_2 und 0,0733 H_2O.

0,2520 Grm. gaben 0,2992 AgJ.

	gefunden	berechnet für $C_{24}H_{18}N_2$, $2HJ + J_2$	berechnet für $C_{24}H_{18}N_2$, $2HJ + J_4$
C	32,03	34,12	26,2
H	2,23	2,37	1,8
J	64,05	60,18	73,0.

Jodäthylverbindungen des Acridins.

Beim Erwärmen von Acridin mit Jodäthyl bildet sich eine rothe Krystallmasse, welche, wie sich beim Umkrystallisiren aus Wasser zeigt, aus zwei Verbindungen besteht. Die eine ist in Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt in röthlichgelben, ziemlich grofsen Nadeln, die andere,

welche kleine rothe Nadeln bildet, löst sich leicht in Wasser. Beide Verbindungen sind schwer rein zu erhalten, da sie sich beim Umkrystallisiren verändern. Die leichtlösliche geht nach und nach in die schwerlösliche über und aus beiden bildet sich bei häufigerem Krystallisiren wieder Acridin. Die Analysen haben daher auch nur annähernde Resultate ergeben, doch lassen sie es kaum zweifelhaft erscheinen, dafs der leichtlöslichen Verbindung die Formel $C_{24}H_{18}N_2$, 2 C_2H_5J und der schwerlöslichen die Zusammensetzung $C_{24}H_{18}N_2$, C_2H_5J zukommt. Wir beschränken uns auf diese kurzen Angaben, da wir, sowie uns gröfsere Mengen Acridin zu Gebote stehen werden, die Versuche, diese beiden Verbindungen vollkommen rein zu isoliren, wieder aufnehmen wollen.

Nitroderivate des Acridins.

Erwärmt man Acridin mit Salpetersäure von ungefähr 1,45 spec. Gewicht, so wird es sehr leicht nitrirt und je nach der Länge der Einwirkung in Bi- oder in Tetranitrosubstitutionsproducte verwandelt. Bei unseren Versuchen entstanden immer beide Nitrirungsstufen neben einander, die sich leicht trennen lassen, da das Tetranitroacridin nicht mehr die Fähigkeit hat sich mit Säuren zu verbinden. Man verdünnt deshalb nach dem Nitriren mit Wasser, das Tetranitroacridin scheidet sich als orangerother Niederschlag aus und die beiden gleichzeitig entstehenden Binitroacridine finden sich als salpetersaure Salze in Lösung. Um diese sicher vollständig gelöst zu erhalten, erwärmt man die Flüssigkeit und filtrirt heifs. Aus dem Filtrat scheidet man durch Ammoniak die Binitroacridine aus und trennt sie von einander durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung scheiden sich zuerst goldgelbe Blättchen aus, die man für sich abfiltrirt. Bei längerem Stehen

oder Eindampfen erhält man dann warzenförmige Krystallaggregate beigemengt. Die Krystalle, welche sich zuerst ausscheiden und der schwerer löslichen Verbindung, die wir als α-Binitroacridin bezeichnen wollen, angehören, lassen sich leicht durch Umkrystallisiren rein erhalten, was durch eine Schmelzpunktbestimmung zu erkennen ist. Schwieriger ist es, das zweite Derivat, das β-Binitroacridin, so weit zu reinigen, dafs bei weiterem Krystallisiren sich der Schmelzpunkt nicht mehr ändert, und hierzu war ein ziemlich oft wiederholtes Umkrystallisiren nöthig.

α-Binitroacridin, $C_{24}H_{16}(NO_2)_2N_2$, krystallisirt aus Alkohol in goldgelben glänzenden Blättchen, die Aehnlichkeit mit dem Chloranil haben. Es schmilzt bei 214° und läfst sich unverändert in Blättchen sublimiren. In Wasser ist es unlöslich, löst sich wenig in kaltem Alkohol, etwas mehr in siedendem, wenig in Aether und ziemlich reichlich in Chloroform.

0,2049 Grm. gaben 0,5086 CO_2 und 0,0712 H_2O.
0,2211 Grm. gaben 0,5520 CO_2 und 0,0774 H_2O.

	berechnet		gefunden	
C_{24}	288	67,92	67,69	68,09
H_{16}	16	3,77	3,86	3,84
N_4	56	13,21	—	—
O_4	64	15,10	—	—
	424	100,00.		

Mit Säuren bildet es Salze, die denen des Acridins ähnlich sind, aber in verdünnten Lösungen die schöne blaue Fluorescenz dieser nicht zeigen.

Das schwefelsaure Salz scheidet sich beim Erkalten einer heifsen wässerigen Lösung in gelben Nadeln oder Säulen aus, ist in heifsem Wasser sehr leicht löslich, weniger in kaltem. Das salzsaure Salz bildet gelbe, in Wasser leicht lösliche Säulen, eben so das jodwasserstoffsaure Salz, welches

mit Jod ein Hyperjodid bildet, das dem entsprechenden des Acridins sehr ähnlich ist.

β-Binitroacridin wurde, wie oben angegeben, erhalten. Es krystallisirt in harten Blättchen oder Tafeln, die sich häufig, besonders so lange die Verbindung nicht ganz rein ist, warzenförmig gruppiren. In heifsem Alkohol ist es sehr leicht, weniger in kaltem löslich, und in Wasser löst es sich nicht. Es schmilzt bei 154°.

Mit Säuren bildet es Salze, die denen der vorhergehenden Verbindung gleichen, nur eine etwas ins Bräunliche übergehende gelbe Farbe besitzen.

0,2161 Grm. gaben 0,5352 CO_2 und 0,0739 H_2O.

	berechnet	gefunden
C	67,92	67,67
H	3,77	3,79.

Tetranitroacridin, $C_{24}H_{14}(NO_2)_4N_2$, bildet sich, wie erwähnt, neben den vorhergehend beschriebenen Derivaten beim Erwärmen von Acridin mit concentrirter Salpetersäure. Am Reichlichsten entsteht es bei Anwendung eines Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure, mit welchem man das Acridin während einiger Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Auf Wasserzusatz scheidet es sich als gelbrother Niederschlag aus, der mit heifsem Wasser ausgewaschen und dann aus Eisessig umkrystallisirt wird. Es wird so in röthlichgelben Tafeln erhalten. In Alkohol, Aether und Benzol löst es sich schwer, reichlicher in siedendem Eisessig. Ein Schmelzpunkt liefs sich nicht beobachten. Mit Säuren verbindet sich, wie schon erwähnt, diese Verbindung nicht.

0,2122 Grm. gaben 0,4363 CO_2 und 0,0567 H_2O.

	berechnet		gefunden
C_{24}	288	56,03	56,07
H_{14}	14	2,72	2,96
N_6	84	16,36	—
O_8	128	24,89	—
	514	100,00.	

Hydroacridin, $C_{24}H_{20}N_2$.

Acridin wird in wässeriger oder alkoholischer Lösung sowohl in der Kälte wie beim Erwärmen durch Natriumamalgam leicht reducirt. Es entstehen hierbei gleichzeitig zwei Verbindungen, die sich mit Säuren nicht vereinigen. Da sie auch in Wasser unlöslich sind, so lassen sie sich durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure leicht von Acridin unterscheiden und trennen. Man wendet zur Reduction des Acridins zweckmäfsiger eine alkoholische wie eine wässerige Lösung an, da das Acridin sich in Wasser zu wenig löst, und unterstützt die Reaction durch Erwärmen. Während in der Kälte mehrere Tage nöthig sind, um die Umwandlung zu vollenden, genügen hierzu einige Stunden, wenn man Acridin in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam am aufsteigenden Kühler erwärmt. Es beginnt nach kurzer Zeit die Ausscheidung einer weifsen Substanz, der sich beim Erkalten farblose Säulen beimengen. Der Fortgang der Reduction läfst sich leicht an einer herausgenommenen Probe erkennen, die man mit Wasser verdünnt und mit einer Säure versetzt. Wird die Flüssigkeit noch stark gelb gefärbt, so ist noch unverändertes Acridin vorhanden. Ist die ganze Menge oder der überwiegende Theil der Base reducirt, so destillirt man den gröfsten Theil des Alkohols ab, versetzt mit Wasser und einer Säure bis zur deutlich sauren Reacion, um noch beigemengtes Acridin in Lösung zu bringen. Die ungelöst gebliebene Masse extrahirt man siedend mit Alkohol, das Hydroacridin wird aufgelöst, während eine weifse Substanz, von der unten die Rede sein wird, zurückbleibt. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich beim Erkalten oder Abdampfen das Hydroacridin aus. Hat es noch nicht den rich-

tigen Schmelzpunkt, so genügt ein einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, um es vollkommen rein zu erhalten.

Die Analyse führt zur Formel $C_{24}H_{20}N_2$.

1) 0,2191 Grm. gaben 0,6885 CO_2 und 0,1215 H_2O.
2) 0,2411 Grm. gaben 0,7572 CO_2 und 0,1387 H_2O.
3) 0,5852 Grm. gaben 39,0 CC. N bei 8° C. und 759,3 MM. Barometerstand.

	berechnet		gefunden	
C_{24}	288	85,71	85,70	85,68
H_{20}	20	5,96	6,16	6,39
N_2	28	8,33	8,04	—
	336	100,00.		

Das Hydroacridin krystallisirt in farblosen Säulen, löst sich ziemlich wenig in kaltem Alkohol, leicht in heifsem Alkohol und Aether und nicht in Wasser. Es schmilzt bei 169° und läfst sich in Säulen sublimiren, stärker erhitzt destillirt es, aber zersetzt sich dabei immer etwas und enthält dann Acridin. Leitet man es durch eine rothglühende Röhre, so setzt sich in dem kalt gehaltenen vorderen Theil derselben Acridin ab, welches bei vorsichtiger Operation vollkommen frei von Hydroacridin ist. Auch beim Erhitzen von Hydroacridin in einer zugeschmolzenen Röhre auf 300° ist nach einigen Stunden ein Theil in Acridin verwandelt.

Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure greifen es auch beim Kochen nicht an. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte auf und wird auf Zusatz von Wasser unverändert wieder ausgefällt. Erwärmt man aber die Lösung in Schwefelsäure nur kurze Zeit auf 100°, so erhält man beim Vermischen mit Wasser keine Ausscheidung mehr, sondern eine gelbe Lösung, aus der Ammoniak Acridin fällt.

Wird Hydroacridin mit einem Ueberschufs von chromsaurem Kali und Schwefelsäure in sehr verdünnter wässeriger Lösung erwärmt, so scheidet sich das schwerlösliche Acridin-

chromat aus und die Flüssigkeit enthält schwefelsaures Chromoxyd.

Natriumamalgam verwandelt das Hydroacridin in kochender alkoholischer Lösung zum gröfsten Theil in das oben erwähnte weifse Nebenproduct, welches wir als unlösliches Hydroacridin bezeichnen.

Beim Erwärmen von Hydroacridin mit Jodwasserstoffsäure (127° Siedepunkt) auf 200 bis 220° findet keine Ausscheidung von Jod statt, dagegen enthält die Röhre die jodwasserstoffsauren Salze von Acridin und einer zweiten entweder flüssigen oder niedrig schmelzenden Base.

Der Bildung und dem Verhalten nach zeigt das Hydroacridin die vollkommenste Uebereinstimmung mit den Wasserstoffadditionsproducten aromatischer Verbindungen. Sehr auffallend ist aber, dafs durch Aufnahme von Wasserstoff eine Base in eine Verbindung übergeht, die keine basischen Eigenschaften mehr besitzt. In Bezug auf dieses Verhalten nimmt das Acridin eine vollkommen isolirte Stellung ein, wenigstens ist uns keine Verbindung bekannt, die eine ähnliche Erscheinung zeigt. Es könnte diese Beobachtung zur Ansicht führen, dafs beim Uebergang von Acridin in Hydroacridin die beiden dreiwerthigen Stickstoffatome in fünfwerthige übergehen, indem jedes ein Atom Wasserstoff aufnimmt und sich beide unter sich verbinden, oder, wenn schon verbunden, inniger aneinander lagern. Das indifferente Verhalten gegen Säure und die leichte Umwandlung in Acridin würde sich durch diese Annahme erklären lassen. So lange wir aber über die Constitution des Acridins selbst vollkommen im Unklaren sind, wird sich die Berechtigung dieser Annahme nicht entscheiden lassen.

Unlösliches Hydroacridin.

Es wurde oben angeführt, dafs neben Acridin eine weifse in Alkohol unlösliche Verbindung entsteht. Wir bezeichnen sie als unlösliches Hydroacridin, da sie zweifellos ein Reductionsproduct des Acridins ist, und zwar wahrscheinlich ein wasserstoffreicheres, als das vorher beschriebene. Hierfür spricht die schon angeführte Beobachtung, dafs es aus diesem durch weitere Einwirkung von Natriumamalgam gebildet wird. Durch die Analyse gelang es nicht, die Formel festzustellen, da die Verbindung sich weder umkrystallisiren noch sublimiren liefs und daher nicht von beigemengten Quecksilberkügelchen zu trennen war. Folgende mit der noch etwas Quecksilber enthaltenden Substanz ausgeführte Analyse unterstützt aber die Ansicht, dafs sie mehr Wasserstoff enthält, als das lösliche Hydroacridin.

0,2298 Grm. gaben 0,6358 CO_2 und 0,1162 H_2O, entsprechend 75,45 pC. C und 5,61 pC. H.

Hiernach würde sich der Kohlenstoffgehalt zum Wasserstoff verhalten wie 24 zu 21,5, so dafs vielleicht die Formel $C_{24}H_{22}N_2$ dem unlöslichen Hydroacridin zukommt. Dieses löst sich weder in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, noch in Chloroform. Dagegen wird es von kochendem Nitrobenzol nach und nach aufgenommen, scheidet sich aber beim Erkalten nicht wieder aus und hat sich hierbei in Acridin verwandelt, welches sich durch eine verdünnte Säure dem Nitrobenzol entziehen läfst.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich bei gelindem Erwärmen auf und wird hierbei gleichfalls zu Acridin oxydirt. Beim Erwärmen verflüchtigt es sich; das Destillat oder Sublimat ist aber in Alkohol löslich, und besteht, wie sich durch Behandeln mit einer Säure erkennen läfst, aus einem Gemenge von Acridin und Hydroacridin.

Notiz über Eugenol und Bimethoxybenzoësäure;

von *C. Graebe* und *E. Borgmann.*

Aus einer vor längerer Zeit begonnenen Untersuchung über die Oxydation der Phenole, welche wir verschiedener Umstände halber nicht vollenden konnten, theilen wir folgende Angaben mit, da von unserer Seite aus die Arbeit vorläufig wenigstens nicht wieder aufgenommen werden wird. Die Beobachtung, dafs der Cresolmethyläther sich am Besten zu der entsprechenden Methoxybenzoësäure *) oxydiren läfst, wenn man ihn in Eisessig gelöst mit Kaliumbichromat erwärmt, veranlafste uns, auch das Verhalten des Eugenolmethyläthers gegen dieses Oxydationsgemisch zu untersuchen. Wie sich erwarten liefs, entstand hierbei Bimethoxybenzoësäure. Der durch Erwärmen von Eugenolnatrium mit Jodmethyl erhaltene Methyläther, eine farblose bei 237 bis 239° siedende Flüssigkeit, wurde in Eisessig gelöst und mit 2 Theilen gepulvertem Kaliumbichromat zwei bis drei Tage auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurde mit Wasser verdünnt, Aether hinzugefügt, um den ausgeschiedenen unveränderten Eugenolmethyläther leichter von der wässerigen

*) Dafs wir die Bildung von Anissäure bei der Oxydation des Methyläthers von Cresol aus Theer constatirt hatten, wurde von Marasse gelegentlich als Privatmittheilung (diese Annalen CLII, 59) angeführt. Wir haben mit der Publication dieser Thatsache gezögert, da wir bei einer Wiederholung des Versuchs neben Anissäure noch eine zweite Säure beobachteten und wir zur Feststellung der chemischen Natur derselben uns erst neues Material verschaffen mufsten. Inzwischen erschien eine Abhandlung von Körner, welcher nachwies, dafs neben Anissäure die Methoxybenzoësäure aus dem Methyläther des Cresols aus Theer erhalten wird, so dafs dieses aus den beiden isomeren Cresolen 1,4 und 1,3 besteht.

Flüssigkeit trennen zu können und um letzterer alle gelöste Bimethoxybenzoësäure zu entziehen. Die getrennte ätherische Lösung wurde mit einer Auflösung von Ammoniumcarbonat geschüttelt und die alkalische Flüssigkeit concentrirt. Auf Säurezusatz schied sich eine krystallinische organische Säure aus, welche aus heifsem Wasser umkrystallisirt wurde.

Die Analysen der erhaltenen Säure führen zur Zusammensetzung der Bimethoxybenzoësäure $C_6H_3(OCH_3)_2(CO_2H)$.

1) 0,2255 Grm. gaben 0,4917 CO_2 und 0,1147 H_2O.
2) 0,2196 Grm. gaben 0,4793 CO_2 und 0,1080 H_2O.

	berechnet		gefunden	
C_9	108	59,34	59,69	59,42
H_{10}	10	5,49	5,66	5,47
O_4	64	35,17	—	—
	182	100,00.		

Die *Bimethoxybenzoësäure* hat in ihrem Aussehen grofse Aehnlichkeit mit der Anissäure, löst sich wenig in kaltem, reichlicher in heifsem Wasser und sehr leicht in Alkohol und Aether. Sie krystallisirt und sublimirt in glänzenden farblosen Nadeln und schmilzt bei 179 bis 180°. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Sie besitzt den Charakter einer organischen Säure und treibt Kohlensäure aus den Carbonaten aus.

Bimethoxybenzoësaures Silber, $C_6H_3(OCH_3)_2.CO_2Ag$. — Bimethoxybenzoësäure wurde in Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak durch Erwärmen verjagt und dann die Lösung mit Silbernitrat versetzt. Es schieden sich feine farblose Krystalle aus, die aus heifsem Wasser umkrystallisirt in büschelförmig vereinigten Nadeln erhalten wurden. Sie lösen sich wenig in kaltem, reichlicher in heifsem Wasser.

0,2135 Grm. gaben 0,0804 Ag.

	berechnet	gefunden
Ag	37,61	37,63.

Durch Oxydation des Eugenoläthyläthers, der bei 251° und nicht bei 240° siedet, wie Cahours angiebt, wird eine der Bimethoxybenzoësäure ähnliche Säure erhalten, die wir aber nicht weiter untersucht haben.

Das Verhalten des Eugenolmethyläthers gegen Chromsäure liefert eine neue Stütze für die Ansicht, dafs dem Eugenol die Formel $C_6H_3\begin{cases}OH\\OCH_3\\C_3H_5\end{cases}$ zukomme, welche Erlenmeyer *), gestützt auf die Bildung von Jodmethyl beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und von Protocatechusäure **) beim Schmelzen mit Kalihydrat, zuerst aufstellte.

Das Eugenol direct zu einer Säure zu oxydiren, gelang uns eben so wenig wie beim Cresol. Beim Behandeln desselben mit Kaliumbichromat oder freier Chromsäure und Eisessig entsteht, wie beim Phenol und Cresol, eine braune unkrystallinische chromhaltige Masse, die sich weder in Wasser, Alkohol, Benzol noch anderen Lösungsmitteln löst und aus der sich auf keine Weise eine bestimmte chemische Verbindung erhalten liefs. Beim Erhitzen derselben entweicht Kohlensäure und Wasser; der Rückstand verglimmt an der Luft und verwandelt sich in reines Chromoxyd. Das Eugenol schliefst sich also auch in dieser Beziehung den anderen Phenolen an.

---

*) Zeitschrift für Chemie 1866, 466.

**) Hlasiwetz und Grabowski, diese Annalen CXXXIX, 95.

Ueber Pyren;

von *Carl Graebe.*

Wie ich in Gemeinschaft mit Liebermann vor einiger Zeit mittheilte *), erhielten wir aus der braunschweiger chemischen Fabrik in Braunschweig ein Gemenge fester Kohlenwasserstoffe, welches bei der Destillation des Steinkohlentheers bis auf Coaks aus den zuletzt übergehenden Antheilen gewonnen war. Dasselbe hatte einen mittleren Schmelzpunkt von ungefähr 150°, eine intensivere gelbe Farbe als dem rohen Anthracen eigenthümlich ist, begann erst über 360° zu destilliren und ging der Hauptmenge nach bei einer höheren Temperatur als dem Siedepunkt des Anthracens entspricht über. Beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff blieb ein hoch schmelzender Kohlenwasserstoff ungelöst, der sich durch dieses Lösungsmittel leicht von den anderen Bestandtheilen trennen liefs. Liebermann untersuchte denselben und constatirte seine Identität mit dem von Laurent **) entdeckten und später von Galletly ***) schärfer charakterisirten Chrysen. Ich übernahm die Bearbeitung der in den Schwefelkohlenstoff übergegangenen Substanzen, die den gröfseren Theil des ursprünglichen Materials ausmachten. Nachdem eine Reihe von Versuchen, die dahin zielten, durch Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln und durch Destillation reine Körper zu gewinnen, erfolglos geblieben waren, gelang es durch Benutzen der Beobachtung, dafs ein Theil des Gemenges mit Pikrinsäure eine gut krystallisirende

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft III, 152.

**) Ann. chim. phys. LXVI, 136.

***) Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1864, 532.

Verbindung liefert, einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{16}H_{10}$ zu isoliren.

In einer kurzen Abhandlung *), welche die ersten Resultate dieser Untersuchung enthält, habe ich demselben den von Laurent einem Begleiter des Chrysens gegebenen Namen Pyren beigelegt. Ich ziehe es vor, diese Bezeichnung und keine neue zu wählen, da der von Laurent beschriebene Körper **) nach der Art der Gewinnung und nach den angegebenen Eigenschaften zweifellos als ein Gemenge zu betrachten ist, dessen wesentlichsten Bestandtheil der von mir in reinem Zustand isolirte Kohlenwasserstoff ausmacht. Durch die Anwendung dieses Namens verschwindet aus der chemischem Literatur eine in jeder Beziehung unsicher erforschte Verbindung und ihre Stelle wird von einer genau charakterisirten eingenommen, während die ursprüngliche Zusammengehörigkeit der Bezeichnungen Chrysen und Pyren erhalten bleibt. Dafs Laurent für das Pyren zur Formel $C_{15}H_{12}$ gelangte, während ich dem Kohlenwasserwasserstoff $C_{16}H_{10}$ diesen Namen beilege, kann keinen Einwand bieten, da Laurent's Analysen werthlos sind. Sie ergeben bei Berücksichtigung des richtigen Atomgewichts des Kohlenstoffs für dieses Element und Wasserstoff zusammen nur 98 pC.

Ich habe das Pyren nicht so ausführlich untersuchen können, wie ich es beabsichtigte, weil die Ausbeute an reiner Substanz eine sehr geringe ist. Die im Folgenden mitgetheilten Angaben werden aber wohl genügen, um diesen Kohlenwasserstoff als ein bestimmtes chemisches Individuum zu charakterisiren und ihm mit einiger Wahrscheinlichkeit seine Stellung im chemischen System anzuweisen.

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft III, 742.

**) Ann. chim. phys. LXVI, 136.

Darstellung des Pyrens. — Aus der oben erwähnten, vom Chrysen abfiltrirten Lösung der Kohlenwasserstoffe in Schwefelkohlenstoff wurde der letztere durch Destillation entfernt und als Rückstand eine braune feste Masse erhalten, der nur wenig ölige Substanzen beigemengt waren. Dieselbe löst sich ziemlich leicht in heifsem, viel weniger in kaltem Alkohol und sehr reichlich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Eine Reihe von Krystallisationen lieferten Kohlenwasserstoffe von unter 100° bis über 200° Schmelzpunkt. Durch Pikrinsäure entstand sowohl in der heifs wie in der kalt gesättigten alkoholischen Lösung ein rother Niederschlag. Ursprünglich stellte ich die zum Isoliren des Pyrens benutzte Pikrinsäureverbindung durch Zusammenschütten heifs gesättigter alkoholischer Lösungen beider Bestandtheile dar. Die nach dem Erkalten erhaltene Krystallmasse wurde so oft aus Alkohol umkrystallisirt, bis den rothen Nadeln der Pyren-Pikrinsäure keine Krystalle von Kohlenwasserstoffen, die sich in einer Lösung von überschüssigem 95 procentigem Alkohol nicht mit Pikrinsäure verbinden, mehr beigemengt waren und bis der aus einer Probe ausgeschiedene Kohlenwasserstoff bei fortgesetztem Krystallisiren seinen Schmelzpunkt nicht mehr änderte. Bei späteren Versuchen ergab es sich aber als zweckmäfsiger, kalte gesättigte Lösungen von Kohlenwasserstoff und Pikrinsäure zusammenzuschütten. Es werden bei diesem Verfahren zwar sehr grofse Mengen von Alkohol erfordert, aber die Pikrinsäureverbindung wird sofort fast rein erhalten. Ich blieb daher bei dieser im Folgenden genauer beschriebenen Darstellungsweise stehen.

Durch Erwärmen der von Schwefelkohlenstoff befreiten Kohlenwasserstoffe mit Alkohol, Abkühlen und Filtriren werden die kalt gesättigten Lösungen dargestellt und diesen dann so lange eine heifse oder kalte alkoholische Pikrinsäurelösung hinzugefügt, als sich der entstehende rothe krystallinische

Niederschlag noch vermehrt. Derselbe wird abfiltrirt, gut mit Alkohol ausgewaschen und durch Erwärmen mit Ammoniak zersetzt. Den ausgeschiedenen Kohlenwasserstoff befreit man durch Waschen mit Wasser vom pikrinsauren Ammoniak und krystallisirt ihn aus Alkohol um, bis er bei 140 bis 142° schmilzt. Da die alkoholischen Lösungen, aus denen die Pikrinsäureverbindung gefällt wurde, nicht gleich zusammengesetzt waren, so wurde bei den verschiedenen Versuchen das Pyren nicht gleich leicht vollkommen rein erhalten. Bei den meisten genügten wenige Krystallisationen aus Alkohol, bei einigen war aber eine nochmalige Ueberführung in die Pikrinsäureverbindung nöthig. Zur Darstellung der Derivate ist Pyren, welches nach obiger Methode gewonnen ist und bei ungefähr 130° schmilzt, hinreichend rein; auch wurde selbst bei noch niedrigerem Schmelzpunkt keine Differenz in den Analysen erhalten.

Zusammensetzung des Pyrens. — Die Analysen des Pyrens führen zur Formel $C_{16}H_{10}$, welche durch die Zusammensetzung der Pikrinsäureverbindung und der unten beschriebenen Derivate bestätigt wird.

1) 0,2530 Grm. gaben 0,8795 CO_2 und 0,1164 H_2O.
2) 0,2120 Grm. gaben 0,7351 CO_2 und 0,0984 H_2O.
3) 0,2110 Grm. gaben 0,7316 CO_2 und 0,0960 H_2O.
4) 0,2014 Grm. gaben 0,7025 CO_2 und 0,0891 H_2O.

	berechnet		gefunden			
C_{16}	192	95,05	94,81	94,57	94,58	95,13
H_{10}	10	4,95	5,11	5,14	5,05	4,92
	202	100,00	99,92	99,71	99,63	100,05.

Eigenschaften des Pyrens. — Beim Erkalten einer heifs gesättigten alkoholischen Lösung krystallisirt das Pyren in Blättchen, die grofse Aehnlichkeit mit dem unter gleichen Umständen erhaltenen Anthracen haben. Wie diesem haftet ihnen häufig eine gelbliche Färbung sehr energisch an,

Diese läfst sich durch Bleichen einer Lösung des Pyrens in Benzol durch Sonnenlicht und nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol entfernen. Aus Benzol und Aether oder beim langsamen Krystallisiren aus Alkohol wird das Pyren wie das Anthracen in ziemlich grofsen rhombischen Tafeln erhalten. Es schmilzt bei 142°, läfst sich nur schwierig sublimiren, wobei es kleine Tafeln, die sich zuweilen spiefsförmig aneinander gruppiren, bildet. Bei einer wesentlich höheren Temperatur wie 360° destillirt es unverändert. In kaltem Alkohol löst sich das reine Pyren wenig; mit anderen leichter löslichen Kohlenwasserstoffen gemengt, wird es in gröfserer Menge von Alkohol aufgenommen. Heifser Alkohol löst es ziemlich reichlich, und Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff sehr leicht. Sehr charakteristisch ist für das Pyren seine Pikrinsäureverbindung, durch welche es sich von allen auf ihr Verhalten gegen Pikrinsäure untersuchten Kohlenwasserstoffen unterscheidet. Nach Berthelot's *) Versuchen lieferte bisher beim Vermischen kalt gesättigter Lösungen von Kohlenwasserstoffen und Pikrinsäure nur das Naphtalin eine Fällung, während die der Naphtalinpikrinsäure entsprechenden Derivate anderer Kohlenwasserstoffe sich in alkoholischer Lösung entweder gar nicht bilden, oder nur aus heifs gesättigtem Alkohol sich beim Erkalten ausscheiden. Der Naphtalinpikrinsäure stellt sich nun die Pyrenpikrinsäure an die Seite. Während aber erstere eine gelbe Farbe besitzt, besteht letztere aus rothen Nadeln. Von der orangerothen Acenaphtenpikrinsäure, mit welcher sie einige Aehnlichkeit hat, unterscheidet sie sich erstens durch die viel geringere Löslichkeit in Alkohol, und zweitens wesentlich durch die Farbe.

---

*) Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1867, 604.

In Bezug auf das Verhalten schliefst sich das Pyren im Allgemeinen dem Anthracen und Naphtalin an. Es ist mir bisher nicht gelungen, durch Oxydation aus demselben eine Säure zu erhalten. Bei Einwirkung von sehr verdünnter Salpetersäure bilden sich nur Nitroderivate, durch Chromsäure dagegen entsteht ein Chinon. Jodwasserstoff verwandelt das Pyren in den Anthracenhydrüren entsprechende Hydroverbindungen.

Brom bildet die unten beschriebenen Derivate. Durch Schwefelsäure wird das Pyren beim Erwärmen leicht in Sulfosäuren verwandelt. Bei den geringen Mengen, die ich bisher in Arbeit nehmen konnte, gelang es mir nicht, reine Verbindungen zu erhalten. Die Analysen des Barytsalzes stehen in der Mitte zwischen den für die Mono- und die Bisulfosäuren berechneten Zahlen.

Pyrenpikrinsäure, $C_{16}H_{10} + C_6H_2(NO_2)_3OH$, entsteht, wie oben angegeben, durch Vermischen der alkoholischen Lösungen beider Bestandtheile, oder durch Auflösen der berechneten Mengen von Pyren und Pikrinsäure in siedendem Alkohol. Aus heifsem Alkohol scheidet sie sich beim Erkalten in langen glänzenden rothen Nadeln aus. In derselben Form wird sie aus Aether, Benzol und anderen Lösungsmitteln erhalten. Sie löst sich sehr wenig in kaltem Alkohol, leichter in heifsem und ist in Aether und Schwefelkohlenstoff ziemlich reichlich und in Benzol sehr leicht löslich. In Bezug auf Beständigkeit verhält sie sich wie die entsprechende Naphtalinverbindung; sie kann mit einem stark wasserhaltigen Alkohol gekocht werden, ohne sich zu verändern. Heifses Wasser dagegen zerlegt sie langsam und Alkalien oder Ammoniak rasch in ihre beiden Bestandtheile.

Die Analyse führt zu obiger Formel.

0,2071 Grm. gaben 0,4631 CO_2 und 0,0634 H_2O.

	berechnet	gefunden
C	61,25	60,98
H	3,04	3,39.

Zu derselben Zusammensetzung gelangt man auch durch Zerlegen der Pyrenpikrinsäure mittelst Ammoniak und Wägen des ausgeschiedenen Kohlenwasserstoffs und des durch Eindampfen des Filtrates erhaltenen pikrinsauren Ammoniaks.

1) 1,0770 Grm. (bei 110° getrocknet) gaben 0,5025 Pyren und 0,6150 pikrinsaures Ammoniak.

2) 0,6386 Grm. (bei 110° getrocknet) gaben 0,3017 Pyren und 0,3652 pikrinsaures Ammoniak.

	berechnet		gefunden	
$C_{16}H_{10}$	202	46,88	46,56	47,04
$C_6H_3N_3O_7$	229	53,12	53,14	53,25
	431	100,00.		

Die Pikrinsäureverbindung liefert also eine Bestätigung für die aus der Analyse des Pyrens hergeleitete Formel und stimmt mit den entsprechenden Derivaten aller anderen Kohlenwasserstoffe darin überein, dafs sie aus gleichen Moleculen beider Bestandtheile gebildet ist. Dafs die von Limpricht*) beschriebene, von dieser Regel abweichende Verbindung des Anthracens als ein Gemenge anzusehen ist, hat schon Fritzsche ausgesprochen, und ich schliefse mich dieser Ansicht vollkommen an, da ich ebenfalls das Auftreten zweier verschiedenen Anthracenpikrinsäuren nicht beobachten konnte.

Nitroderivate des Pyrens.

Pyren wird durch Salpetersäure aufserordentlich leicht nitrirt; schon eine Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, die mit ihrem vierfachen Volumen Wasser verdünnt ist, verwandelt beim Kochen dasselbe in Nitropyren. Durch Einwirkung

*) Diese Annalen CXXXIX, 309.

von concentrirter Salpetersäure werden Binitropyren und Tetranitropyren gebildet. Das Auftreten einer Säure liefs sich weder beim Behandeln mit verdünnter noch mit concentrirter Salpetersäure nachweisen.

Nitropyren, $C_{16}H_9(NO_2)$. — Pyren wird mit einem aus ungefähr gleichen Volumen Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht und Wasser bestehenden Gemisch ein bis zwei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Es färbt sich dabei röthlich und schmilzt zu einer Masse, die beim Erkalten erstarrt. Dieselbe wird mit Wasser ausgewaschen und aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten scheiden sich gelbe Nadeln, bei langsamem Krystallisiren zuweilen dicke gelbe Säulen des Nitropyrens aus. Es schmilzt wie der Kohlenwasserstoff bei 140 bis 142°, zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen, so dafs sich nur kleine Mengen unverändert sublimiren lassen. In kaltem Alkohol löst es sich wenig, etwas reichlicher in heifsem und leicht in Aether und Benzol.

0,2280 Grm. gaben 0,6527 CO_2 und 0,0827 H_2O.

	berechnet		gefunden
C_{16}	192	77,74	78,07
H_9	9	3,64	4,03
N	14	5,67	—
O_2	32	12,95	—
	247	100,00.	

Binitropyren, $C_{16}H_8(NO_2)_2$, wird durch Kochen von Pyren mit Salpetersäure von 1,45 spec. Gewicht erhalten. Es bildet sich nach kurzer Zeit eine in der Wärme geschmolzene dunkle Masse, die sich bei einem grofsen Ueberschufs von Salpetersäure zum Theil löst. Sie wird mit Wasser gewaschen und mit Alkohol, in dem sie fast unlöslich ist, heifs extrahirt, um etwas beigemengtes Nitropyren zu entfernen, und dann aus siedendem Eisessig krystallisirt. Beim Erkalten erhält man sie als feine gelbe Nadeln.

0,2316 Grm. gaben 0,5580 CO_2 und 0,0627 H_2O.

0,2569 Grm. gaben 0,6168 CO_2 und 0,0753 H_2O.

0,3005 Grm. gaben 23 CC. N bei 10° und 768 MM. Barometerstand.

	berechnet		gefunden	
C_{16}	192	65,75	65,70	65,48
H_{18}	8	2,74	3,00	2,93
N_2	28	9,59	9,89	—
O_4	64	21,92	—	—
	292	100,00.		

Beim Erwärmen geht die gelbe Farbe des Binitropyrens bei ungefähr 150° in eine braune über und höher erhitzt zersetzt es sich zum Theil, so dafs sich ein Schmelzpunkt nicht sicher beobachten liefs. Binitropyren löst sich wenig in Alkohol, Aether und Benzol, reichlicher in Eisessig. Bei längerem Kochen mit Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht wird es in Tetranitropyren verwandelt.

Tetranitropyren, $C_{16}H_6(NO_2)_4$. — Die durch längeres Kochen von Binitropyren mit concentrirter Salpetersäure erhaltene feste Substanz wurde mit Wasser ausgewaschen und aus Eisessig krystallisirt. Es bildet glänzende gelbe Blättchen oder breite Nadeln, löst sich kaum in Alkohol, sehr wenig in Aether, Benzol und kaltem Eisessig, etwas mehr, doch immerhin wenig in siedendem Eisessig. Etwas über 300° schmilzt es und läfst sich nur schwierig unzersetzt sublimiren.

0,1650 Grm. gaben 0,3007 CO_2 und 0,0260 H_2O.

	berechnet	gefunden
C	50,26	49,76
H	1,57	1,75.

Bromderivate.

Brom wirkt auf Pyren ähnlich wie auf Anthracen. In Dampfform verwandelt es den gepulverten Kohlenwasserstoff in Bibrompyrenbibromid, so dafs gleichzeitig Substitution und

Addition stattfindet. Auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Pyren wirkt es nur substituirend und bildet im Ueberschufs angewendet Tribrompyren.

Bibrompyrenbibromid, $C_{16}H_8Br_2$, Br_2. — Fein gepulvertes Pyren wird in dünner Schicht mit einem Schälchen, in dem sich das Brom befindet, unter einer Glasglocke einen Tag stehen gelassen. Man mufs so viel Brom anwenden, dafs nach Verlauf dieser Zeit noch ein Ueberschufs unabsorbirt vorhanden ist. Diesen läfst man an der Luft sich verflüchtigen und krystallisirt das erhaltene Product aus siedendem Nitrobenzol. Es scheiden sich beim Erkalten schwach gelb gefärbte Nadeln aus, welche sich in Nitrobenzol und Anilin ziemlich reichlich lösen, in Alkohol, Aether und Benzol aber fast unlöslich sind.

0,2640 Grm. gaben 0,3645 CO_2 und 0,0408 H_2O.
0,2400 Grm. gaben 0,3445 AgBr.

	berechnet		gefunden
C_{16}	192	36,92	37,65
H_8	8	1,54	1,71
Br_4	320	61,54	61,08
	520	100,00.	

Tribrompyren, $C_{16}H_7Br_3$. — Läfst man Brom zu einer Auflösung von Pyren in Schwefelkohlenstoff tropfen, so verschwindet es rasch, während Bromwasserstoff entweicht und ein fester Körper sich ausscheidet. Man fügt so lange Brom zu, bis der Schwefelkohlenstoff deutlich durch dasselbe gefärbt ist und diese Färbung beim Schütteln nicht mehr verschwindet.

Der gebildete Körper wird abfiltrirt, mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen und in siedendem Nitrobenzol gelöst. Beim Erkalten scheiden sich farblose Nadeln aus, welche man durch Aether von anhängendem Nitrobenzol befreit.

0,2621 Grm. gaben 0,4180 CO_2 und 0,0440 H_2O.
0,2039 Grm. gaben 0,2596 AgBr.

	berechnet		gefunden
C_{16}	192	43,74	43,51
H_7	7	1,59	1,87
Br_3	240	54,67	54,19
	439	100,00	99,57.

Das Tribrompyren ist in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich, löst sich wenig in siedendem Benzol und leicht in heifsem Nitrobenzol und Anilin. Beim Erhitzen lassen sich nur schwierig kleine Mengen unverändert überdestilliren, während der gröfste Theil sich zersetzt.

Pyrenchinon, $C_{16}H_8(O_2)''$.

Pyrenchinon bildet sich bei Einwirkung von Chromsäure auf Pyren. Diese Oxydation erfolgt viel schwieriger wie bei Anthracen. Während letzteres, wie Liebermann und ich fanden, in Eisessig gelöst bei gelindem Erwärmen mit Kaliumbichromat schon in Anthrachinon verwandelt wird, verändert sich das Pyren selbst bei lange fortgesetztem Kochen unter diesen Umständen nicht. Freie Chromsäure in viel Eisessig gelöst wirkt nur schwierig. Trägt man aber die Chromsäure in fester Form in eine heifse Lösung von Pyren in Eisessig, so tritt sofort Reaction ein, die bei einigen Grammen Substanz und raschem Zufügen der Chromsäure sehr heftig wird. Man mufs daher ein geräumiges Gefäfs anwenden und das Eintragen der Chromsäure so reguliren, dafs kein zu heftiges Aufschäumen hervorgebracht wird. Der gröfste Theil des gebildeten Pyrenchinons scheidet sich während der Reaction aus und durch Wasserzusatz fällt man das noch in Lösung befindliche. Das erhaltene rothe Pulver wird mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt.

0,2083 Grm. gaben 0,6324 CO_2 und 0,0724 H_2O.
0,2119 Grm. gaben 0,6473 CO_2 und 0,0726 H_2O.
0,2270 Grm. gaben 0,6904 CO_2 und 0,0839 H_2O.

	berechnet		gefunden		
C_{16}	192	82,76	82,80	83,28	83,04
H_8	8	3,45	3,88	3,86	4,10
O_2	32	13,79	—	—	—
	232	100,00.			

Das Pyrenchinon wird aus Eisessig in Nadeln oder Säulen erhalten, die je nach der Dicke der Krystalle eine hell- oder dunkelrothe Farbe besitzen. Aus essigsaurer Lösung durch Wasser gefällt scheidet es sich als ziegelrother Niederschlag aus. Es löst sich sehr wenig in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in heifser Essigsäure und sehr leicht in Nitrobenzol. Beim Erhitzen sublimirt es in rothen Nadeln, doch zersetzt sich dabei ein grofser Theil. Von dem sehr ähnlichen Chrysochinon Liebermann's läfst es sich durch das Verhalten gegen Schwefelsäure unterscheiden. Es löst sich in derselben in der Kälte mit brauner Farbe, während für das Chrysochinon nach Liebermann eine intensiv blaue Farbe der Lösung charakteristisch ist.

In Bezug auf Verhalten ist es dem Anthrachinon an die Seite zu stellen. Durch glühenden Zinkstaub wird es zu Pyren reducirt. Beim Kochen mit Zinkstaub und Kalilauge geht es mit rother Farbe in Lösung und scheidet sich aus derselben beim Stehen an der Luft wieder aus.

Pyrenhydrüre.

In Bezug auf die Leichtigkeit der Wasserstoffaufnahme steht das Pyren in der Mitte zwischen Naphtalin und Anthracen. Natriumamalgam reducirt beim Erwärmen in Alkohol gelöstes Pyren nicht. Selbst nach lange fortgesetzter Ein-

wirkung hatte sich das Pyren nicht verändert, wie aus den Eigenschaften hervorging und aufserdem durch die Analyse bestätigt wurde. Jodwasserstoffsäure verwandelt dagegen das Pyren in Pyrenhydrüre. Bei diesen Versuchen wurde wässerige Jodwasserstoffsäure von 127° Siedepunkt in grofsem Ueberschufs angewandt und auf 1 Gewichtstheil Kohlenwasserstoff etwa $^1/_2$ Theil amorpher Phosphor zugefügt. Bei längerem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 150 bis 160° verschwand ein Theil des Phosphors und das Pyren war theilweise reducirt. Die gebildeten Körper liefsen sich aber weder von einander trennen, noch frei von Pyren erhalten. Beim Erhitzen auf 200° während 8 bis 10 Stunden war kein Pyren den Hydrüren mehr beigemengt. Auch in diesem Falle entstanden verschiedene Reductionsproducte. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol liefs sich ein in Säulen oder Nadeln krystallisirender Kohlenwasserstoff isoliren, dessen Analyse zur Zusammensetzung des *Pyrenhexahydrürs*, $C_{16}H_{16}$, führt.

1) 0,2002 Grm. gaben 0,6746 CO_2 und 0,1441 H_2O.
2) 0,2213 Grm. gaben 0,7432 CO_2 und 0,1603 H_2O.

	berechnet		gefunden	
C_{16}	192	92,3	91,9	91,6
H_{16}	16	7,7	8,0	8,1
	208	100,0.		

Dasselbe löst sich sehr leicht in Aether, Benzol und siedendem Alkohol, etwas weniger in kaltem Alkohol und schmilzt bei 127°.

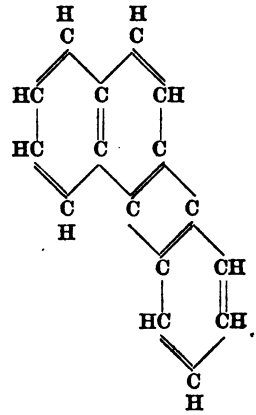
Vom Pyren unterscheidet es sich wesentlich dadurch, dafs eine alkoholische Lösung mit Pikrinsäure versetzt keine Verbindung beider Körper liefert. Beim Durchleiten durch eine glühende Röhre verwandelt sich das Pyrenhexahydrür wieder in Pyren. Dafs gleichzeitig noch wasserstoffreichere Kohlenwasserstoffe entstehen, beweist folgende Analyse eines

aus der Mutterlauge des vorigen erhaltenen, bei 70 bis 80° schmelzenden Körpers.

0,1997 Grm. gaben 0,6670 CO_2 und 0,1530 H_2O, entsprechend 91,08 pC. C und 8,51 pC. H.

Constitution des Pyrens.

Die angeführten Thatsachen werden wohl die Ansicht rechtfertigen, dafs die Structur des Pyrens eine ähnliche ist, wie die von Naphtalin und Anthracen. Das Verhalten gegen Chromsäure und verdünnte Salpetersäure spricht in erster Linie dafür, dafs in dem Pyren keine Seitenketten vorkommen, sondern dafs es aus geschlossenen Systemen von Kohlenstoffatomen besteht. Ich glaube daher, die schon in meiner ersten Publikation ausgesprochene Vermuthung, dafs das Pyren als Phenylennaphtalin, $C_{10}H_6(C_6H_4)$, anzusehen ist, als wahrscheinlich beibehalten zu dürfen. Es würde dann demselben folgende oder eine ähnliche Formel zukommen, die die Analogie mit Naphtalin, Anthracen und Chrysen deutlich zur Anschauung bringt.



Dafs das Pyren verschieden von dem isomeren Diacetenylphenyl, $C_6H_5.C\equiv C-C\equiv C.C_6H_5$, von Glaser *) ist, geht

*) Diese Annalen CLV, 159.

auf das Bestimmteste aus einem Vergleich der Eigenschaften derselben hervor. Diese beiden Verbindungen zeigen, wie dieſs schon Glaser für das Diacetenylphenyl hervorhob, von allen bekannten Kohlenwasserstoffen den relativ gröfsten Kohlenstoffgehalt.

Königsberg in Preufsen, 1. April 1871.

Ueber Chrysen;

von *C. Liebermann.*

In der vorhergehenden Abhandlung hat Graebe das Gemisch fester Kohlenwasserstoffe beschrieben, welches bei der fabrikmäfsigen Destillation des Steinkohlentheers bis auf Coaks als letztübergehendes Product gewonnen wird. Aus diesem läfst sich durch Behandlung mit Lösungsmitteln, namentlich mit Schwefelkohlenstoff, leicht ein schwerlöslicher Kohlenwasserstoff von einer Anzahl leichter löslicher absondern. Der erstere bildet den Gegenstand der nachfolgenden Untersuchung.

Die Darstellung des schwerlöslichen und hochschmelzenden Kohlenwasserstoffs aus dem vorerwähnten Rohmaterial geschah auf folgende Weise:

1 Kil. des grob zerriebenen rohen Products wurde im Kolben mit $1^1/_2$ Kil. trockenem Schwefelkohlenstoff kalt zusammengebracht und unter wiederholtem Umschütteln während 24 Stunden damit in Berührung gelassen. Nachdem hierauf die dunkelgelbe Flüssigkeit abfiltrirt worden, wurde die rückständige feste Substanz (300 Grm.) zwischen Filtrirpapier stark ausgeprefst und von Neuem mit 600 Grm. Schwefelkohlenstoff in derselben Weise behandelt. Nach Verlauf eines Tages blieben noch 230 Grm. fester Substanz

ungelöst, die nochmals mit 400 Grm. Schwefelkohlenstoff zusammengestellt, der sich nunmehr nur noch hellgelb färbte, auf 180 bis 190 Grm. bei 240° C. schmelzenden Kohlenwasserstoffs zusammenschwanden.

Bei dieser Reinigung ging eine ziemlich bedeutende Menge des hochschmelzenden Antheils gleichzeitig mit den niedrig schmelzenden Kohlenwasserstoffen in Lösung. Dieser Verlust wurde aber nicht berücksichtigt, da es nur auf die Reindarstellung des Ungelösten ankam und eine gröfsere Menge Materials vorhanden war.

Die Einheitlichkeit des so erhaltenen ungelösten Rückstandes ergab sich daraus, dafs derselbe nach dem Lösen und fractionirten Auskrystallisiren sich immer in denselben Formen ausschied, die gleichen chemischen Reactionen zeigte und seinen Schmelzpunkt in so weit constant bewahrte, dafs derselbe für die zuerst ausgefallenen Krystalle bei 246 bis 248°, für die durch Abdampfen der letzten Mutterlaugen erhaltenen bei 240 bis 242° lag; eine Differenz, die nach den am Anthracen gemachten Erfahrungen nur auf höchst unbedeutende Verunreinigungen hinweist.

Die durch Ausziehen der rohen Masse gewonnene Substanz stellt ein intensiv gelbes körniges Pulver völlig vom Aussehen der Schwefelblumen dar, welches beim Reiben stark electrisch wird. Aus den kochenden Lösungen in den um 150° siedenden Antheilen des Steinkohlentheeröls fällt sie beim Erkalten in glänzenden deutlichen Krystallschuppen, die nach dem Abfiltriren noch stark gelb erscheinen. Obwohl sich diese Färbung durch häufiges Umkrystallisiren, namentlich unter Zuhülfenahme von Aether, sichtlich vermindert, schwindet sie doch nie völlig auf diese Weise. Auch das Aussetzen gesättigter oder schwach übersättigter Lösungen an das Tageslicht bewirkt keine vollständige Entfärbung des Kohlenwasserstoff. Die Sublimation empfiehlt sich zur Reinigung

nicht, da sie sehr träge verläuft und eine geringe dabei stattfindende Zersetzung sich durch Rothfärbung der geschmolzenen Masse kundgiebt. Bei der Destillation gröfserer Mengen ist man sogar genöthigt, um Zersetzung zu vermeiden, einen indifferenten Gasstrom zum Uebertreiben anzuwenden, und trotzdem schmilzt das nicht weiter gereinigte Destillat durch Beimischung von Zersetzungsproducten dann oft um 10° niedriger als vor der Destillation.

Von den vielfachen Analysen, die ich mit dem mehrmals umkrystallisirten gelben Kohlenwasserstoff angestellt habe, will ich die folgenden als Beispiele anführen :

0,1886 Grm. Substanz gaben 0,0913 H_2O und 0,6494 CO_2.

0,2655 Grm. Substanz gaben 0,1294 H_2O und 0,9158 CO_2.

0,2124 Grm. Substanz gaben 0,1032 H_2O und 0,7339 CO_2.

	Gefunden			Berechnet für $C_{18}H_{12}$
C	93,90	93,94	94,21	94,73
H	5,35	5,39	5,37	5,27
	99,25	99,33	99,58	100,00.

Der Kohlenwasserstoff ist wie die meisten seiner Derivate im höchsten Grade schwerverbrennlich. Dennoch glaube ich die Verluste der Analysen, in welchen die Summe des Kohlen- und Wasserstoffs nie 100 pC. erreicht, nicht diesem Umstand, dem aufs Sorgfältigste begegnet wurde, zur Last legen, sondern aus ihnen auf eine geringe Verunreinigung des Kohlenwasserstoffs mit einem sauerstoffhaltigen Körper schliefsen zu müssen, welcher vielleicht die Ursache der Gelbfärbung ist. Es gelingt auf verschiedenen Wegen durch chemische Einwirkung den Kohlenwasserstoff rein weifs zu gewinnen und dann werden bei der Analyse auch etwas bessere Zahlenwerthe erhalten. So liefert das Erhitzen des gelben Körpers mit starker Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 240°, welche in der Absicht Wasserstoffaddition zu veranlassen unternommen war, eine zusammengeschmolzene,

schön blau fluorescirende Masse, welche nichts anderes als der unveränderte Kohlenwasserstoff nach Zerstörung der gelbfärbenden Substanz ist *). Dieser scheidet sich aus den Lösungsmitteln in weifsen, schwach blau fluorescirenden Blättchen ab und sublimirt in silberweifsen Schuppen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 250°.

0,1918 Grm. Substanz gaben 0,0954 H_2O und 0,6613 CO_2.

0,2030 Grm. Substanz gaben 0,0998 H_2O und 0,7012 CO_2.

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{12}$
C	94,15	94,19	94,73
H	5,52	5,47	5,27.

Unter Berücksichtigung der gewöhnlichen Fehlergröfse bei der Kohlen- und Wasserstoffbestimmung ist hiernach das beiderseitige Atomverhältnifs gleich 3 : 2.

Die Zusammensetzung, der hohe Schmelzpunkt und die Löslichkeitsverhältnisse des Kohlenwasserstoffs lassen keinen Zweifel, dafs derselbe mit dem von Williams **) aus Steinkohlentheer und dem von Galletly ***) durch directe Destillation der Steinkohle erhaltenen Chrysen identisch ist. Ich bin mit Gmelin der Ansicht, dafs auch den von Robiquet und Colin †) und Pelletier und Walter ††) aus Vogel's flüchtigem Bernsteinharz, von Laurent †††) aus dem Theer von Oelen und Fetten, von Berthelot aus Tannenholztheer erhaltenen Substanzen dasselbe Chrysen in mehr oder minder

*) Es ist nicht unmöglich, dafs auch der von Pelletier und Walter (Ann. chim. phys. IX, 89) beschriebene weifse, durch 20 maliges Krystallisiren des rohen (Bernstein-)Chrysens erhaltene Körper, den sie für Idrialin halten, weifses Chrysen war.

**) Journal für practische Chemie LXVII, 248.

***) Chem. News X, 243.

†) Ann. chim. phys. IV, 326 (1817).

††) Ann. chim. phys. IX, 89 (1843).

†††) Ann. chim. phys. LXVI, 136 und LXXII, 415.

unreinem Zustand zu Grunde liegt, der sich im Allgemeinen durch die Höhe der Schmelzpunkte charakterisirt. Dieser liegt nach Laurent bei 230 bis 235°, nach Pelletier und Walter bei 240°, nach Galletly bei 244°. Nach meinen Beobachtungen schmilzt das wiederholt umkrystallisirte gelbe Chrysen bei 246 bis 248°, das weifse noch etwas höher bei 250°, und dieser Punkt dürfte als der wahre Schmelzpunkt des Chrysens anzusehen sein. Ich würde kein Bedenken tragen, auch den von Berthelot künstlich dargestellten und von ihm Chrysen genannnten Kohlenwasserstoff, welcher beim Hindurchleiten ven Benzol durch rothglühende Röhren neben Diphenyl entsteht, mit dem von mir untersuchten für identisch zu erklären, zumal Berthelot in der Lage war, Chrysene verschiedenen Ursprungs zu vergleichen, gäbe nicht Berthelot*) ausdrücklich den Schmelzpunkt seines *als völlig rein* betrachteten synthetischen Chrysens bei 200° liegend an. Die Erklärung, welche Berthelot den abweichenden Angaben Laurent's über Chrysen gab, dafs, wie sehr wahrscheinlich, dessen Chrysen noch anthracenhaltig gewesen sei, reicht zur Aufklärung des Schmelzpunktunterschiedes nicht hin. Schmölze reines Chrysen bei 200°, so würde eine Beimischung von Anthracen (Schmelzpunkt 215°) diesen Punkt nicht um mehr als 20° über den des höchst schmelzenden Antheils erhöhen können. Daher darf, bis die Schmelzpunktsangabe berichtigt ist, Berthelot's künstliches Chrysen nicht als Chrysen, wenigstens nicht als der reine, den bisher mit diesem Namen bezeichneten Substanzen zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff, wie Berthelot will, angesehen werden.

Wenn durch die oben erwähnte Darstellung des Chrysens in völlig weifsem Zustande die Ansicht, als wäre das-

*) Bull. soc. chim. VI, 276.

selbe ein gelber Kohlenwasserstoff, widerlegt ist, und daher der Name desselben nicht mehr ganz zutreffend erscheint, so habe ich doch geglaubt, diesen der gröfseren Bequemlichkeit wegen im Folgenden beibehalten zu dürfen.

Eigenschaften und Formel des Chrysens. — Das Chrysen ist in kalten Lösungsmitteln, Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig sehr wenig, etwas mehr in Schwefelkohlenstoff löslich. In der Hitze wird es von hochsiedendem Steinkohlentheer oder von Eisessig stärker gelöst, und fällt beim Erkalten in lockeren glänzendgelben Krystallschuppen aus. Gröfsere Blättchen von beistehender Form erhält man aus kochendem Alkohol. Es darf als der am Schwersten lösliche der bekannten Kohlenwasserstoffe bezeichnet werden. Es sublimirt in Formen, welche denen des Anthracens ausnehmend gleichen. Sein Siedepunkt liegt weit über dem des Quecksilbers. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst es sich wenig, beim Erhitzen stark mit grüner, bei Anwendung grofser Mengen heifser Schwefelsäure mit schmutzig violetter Farbe, unter Bildung von Sulfosäuren. Chlor wirkt in der Kälte wenig, beim Erwärmen bildet sich ein in weifslichen Nadeln unter theilweiser Verkohlung sublimirbares Substitutionsproduct. Brom erzeugt in einer Lösung von Chrysen in Schwefelkohlenstoff gebromtes Chrysen. Gewöhnliche Salpetersäure wirkt selbst beim Kochen nur langsam ein und giebt einen gelben, zuletzt einen orangerothen Nitrokörper; rauchende löst Chrysen schon in der Kälte und bildet eine gelbe, durch Wasser fällbare Nitroverbindung. Kocht man Chrysen mit Chromsäure in Eisessig, so erhält man ein schön orangerothes Chinon. Bei sehr grofsem Ueberschufs von Chromsäure bildet sich Phtalsäure. Pikrinsäure und Chrysen in Benzol mit einander gekocht geben eine Verbindung, welche beim Erkalten der filtrirten Lösung in langen bräunlich orangefarbenen Nadeln krystallisirt.

Weifses Chrysen entsteht aufser nach dem oben angegebenen Verfahren noch bei Oxydation des Chrysens durch Chromsäure in geringer Menge als Nebenproduct, und sehr reichlich beim Kochen des Kohlenwasserstoffs in mit wenig Salpetersäure versetztem Alkohol. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 248 bis 250°. Concentrirte Schwefelsäure wird beim Erhitzen mit ihm rein blau gefärbt; seine Pikrinsäureverbindung ist rein orangegelb. Im Uebrigen verhält es sich ganz wie das gelbe Chrysen, nur dafs es von den meisten Reagentien der concentrirten Schwefelsäure, der Salpeter- und der Chromsäure weniger leicht angegriffen wird. Mononitrochrysen entsteht aus weifsem Chrysen nur in sehr geringer Menge, wohl aber aus gelbem Chrysen. Trotz dieser Unterschiede, von denen der letztere einigermafsen auffallend erscheint, glaube ich nicht, dafs das weifse Chrysen eine isomere Modification des gelben ist, wie sie z. B. Paraanthracen und Anthracen bilden, sondern halte beide für identisch. Durch Schmelzen geht das weifse Chrysen nicht in gelbes zurück.

Laurent's Chrysenformel, $C_{12}H_8$, ist schon von Galletly wegen der Zusammensetzung der Pikrinsäureverbindung, die derselbe $C_{18}H_{12} + C_6H_2(NO_2)_3OH$ fand, in $C_{18}H_{12}$ verändert worden. Ich habe geglaubt, die Analyse dieser für die Moleculargröfse des Chrysens wichtigen Verbindung wiederholen zu müssen.

0,2287 Grm. Substanz gaben beim Erwärmen mit Ammoniak 0,1155 Kohlenwasserstoff = 50,5 pC. Chrysen. Galletly's obige Formel verlangt 49,9 pC.

Die Krystalle der Pikrinsäureverbindung sind für das Chrysen sehr charakteristisch. Sie werden schon von kaltem Alkohol zu Pseudomorphosen von Chrysen zersetzt.

Diese Thatsache schien mir merkwürdig, weil Berthelot angiebt, dafs man Chrysen mittelst der Pikrinsäurever-

bindung nachweisen könne, indem man den Kohlenwasserstoff mit alkoholischer Pikrinsäurelösung kocht. Ich habe seine Angaben aber bei Anwendung einer mit Pikrinsäure etwas *übersättigten* Lösung durchaus bestätigt gefunden. Die orangegelben Nadeln werden also durch mit Pikrinsäure übersättigten Alkohol weniger leicht zersetzt.

Aufser der Pikrinsäureverbindung nöthigt aber auch das unten beschriebene Chinon von der Formel $C_{18}H_{10}O_2$, welches ohne Kohlenstoffabspaltung aus dem Chrysen entsteht und durch Erhitzen mit Zinkstaub wieder in dasselbe zurückgeht, die Zusammensetzung $C_{18}H_{12}$ für diesen Kohlenwasserstoff anzunehmen. Auch durch alle seine äufseren Eigenschaften ist er als Endglied der um C_4H_2 aufsteigenden Reihe: Naphtalin, Anthracen, Chrysen charakterisirt.

Mononitrochrysen. — Kocht man gelbes Chrysen mit absolutem Alkohol, dem wenig Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht zugesetzt ist, gerade wie es Bolley *) zum Nitriren von Anthracen angegeben hat, so färbt sich der Alkohol allmälig orange durch Aufnahme eines entstandenen Nitroproducts. Die Einwirkung geht aber so langsam vor sich, dafs erst nach 24stündigem Kochen ein erheblicher Theil des Chrysens, von welchem man mehr anwendet, als selbst der kochende Alkohol löst, verwandelt ist. Das Nitroproduct läfst sich durch seine Leichtlöslichkeit in Alkohol leicht von dem unangegriffenen Kohlenwasserstoff trennen. Nach dem Filtriren destillirt man den Alkohol so weit ab, dafs sich beim Erkalten neben etwas Chrysen orangefarbene Krystalle abscheiden. Dann wird kalt filtrirt, und aus dem Filtrat die orangerothe Nitroverbindung durch Wasser gefällt. Wegen der Unlöslichkeit des Chrysens in dem kleinen Volumen kalten Alkohols können nur Spuren von Chrysen mit-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft III, 811.

gefällt werden. Aus Alkohol umkrystallisirt und bei 80° getrocknet gaben :

0,2775 Grm. Substanz 12 CC. N bei 6° C. und 772,6 MM. Druck.

0,2020 Grm. Substanz 0,6015 CO_2 und 0,0850 H_2O.

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{11}(NO_2)$
C	79,46	—	79,12
H	4,07	—	4,03
N	—	5,32	5,13.

Wie bemerkt wird stets nur ein kleiner Theil des Chrysens in Mononitrochrysen übergeführt. Versucht man den unangegriffenen Rest von Neuem für sich zu nitriren, so gelangt man bald an einen Punkt, bei welchem fast gar keine Einwirkung mehr bemerkbar wird. Man hat dann im Wesentlichen weifses Chrysen, das man sich auf diesem Wege leicht in gröfserer Menge und durch kurzes Kochen mit Kali zur Zerstörung von Spuren der Nitroverbindung, sowie durch eine nachfolgende Krystallisation schneeweifs verschaffen kann. Leider habe ich diese Beobachtung erst gegen Ende der vorliegenden Arbeit gemacht, und daher die im Folgenden beschriebenen Verbindungen mit gelbem Chrysen dargestellt. Ich habe mich aber überzeugt, dafs weifses Chrysen sie in völlig gleicher Weise hervorbringt.

Die nur aus gelbem Chrysen in nennenswerther Menge stattfindende Bildung von Mononitrochrysen erkläre ich dahin, dafs die geringe Verunreinigung das Chrysen angriffsfähiger macht. Sobald mir gröfsere Mengen von Mononitrochrysen zu Gebote stehen, werde ich aber versuchen, von diesem aus zum Chrysen zurückzugelangen.

Tetranitrochrysen. — Eine weitergehende Nitrirung des Chrysens erreicht man, wenn man diesen Kohlenwasserstoff mit rauchender Salpetersäure übergiefst und die entstandene Lösung nach mehrstündigem Stehen mit Wasser fällt.

0,2916 Grm. Substanz gaben 0,5521 CO_2 und 0,0651 H_2O.

0,3321 Grm. Substanz gaben 0,6338 CO_2 und 0,0718 H_2O.

0,3497 Grm. Substanz gaben 48,8 CC. N bei 18,9° C. und 768,8 MM. Druck.

0,4740 Grm. Substanz gaben 54,3 CC. N bei 22° C. und 760,7 MM. Druck.

	Gefunden				Berechnet für $C_{18}H_8(NO_2)_4$
C	51,63	52,03	—	—	52,94
H	2,46	2,41	—	—	1,96
N	—	—	13,37	13,04	13,73.

Tetranitrochrysen bildet ein gelbes, schwerlösliches Pulver. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure verharzt es. Von der Vorstellung ausgehend, dafs die Nitrogruppen um einen deshalb leichter abspaltbaren Benzolkern gruppirt seien, versuchte ich durch Erhitzen der Verbindung mit Salpetersäure bei 170° zu einem Derivat des Naphtalins oder Anthracens zu gelangen. Es wurde aber nur eine stickstoffhaltige zerfliefsliche Säure erhalten, welche zu weiterer Untersuchung ungeeignet schien. Beim Erhitzen des Tetranitrochrysens mit Chromsäure wurde ein grofser Theil der Substanz zerstört, der Rest besafs noch annähernd die Zusammensetzung der angewendeten Verbindung.

Schon Laurent*) stellte durch Kochen von Chrysen mit Salpetersäure Nitroproducte dar, von denen das rothe, nach ihm Binitrochrysen $C_{12}H_6(NO_2)_2$, nach dem von mir benutzten Atomgewicht des Chrysens also Trinitrochrysen wäre. Für das von ihm dargestellte gelbe Product läfst die Analyse keine einfache Formel zu.

Bromchrysen. — Die Einwirkung von Brom auf unter Schwefelkohlenstoff befindliches Chrysen findet unter starker Bromwasserstoffentwickelung statt. Man erhält, aus Benzol umkrystallisirend, prachtvolle weifse Krystallnadeln. Leider

*) Ann. chim. phys. LXVI, 140 und LXXII, 426.

konnten für dieselben keine constanten Zahlen erhalten werden, mochten nun 2, 3 oder 4 Molecule Brom mit einem Molecul Chrysen zusammengebracht werden. Auch durch fractionirtes Krystallisiren konnte keine Verbindung von einfacher Zusammensetzung erhalten werden. Die bei der Brombestimmung gefundenen Werthe (43,4 bis 45,1 pC. Br bei Anwendung von 2; 48,0 bis 48,7 pC. bei 3 Moleculen Br) deuten auf ein Gemisch von Di- und Tribromchrysen hin ($C_{18}H_{10}Br_2$ berechnet 41,45 pC. Br; $C_{18}H_9Br_3$ berechnet 51,61 pC. Br).

Chrysochinon. — Wegen der vielfachen Aehnlichkeit des Chrysens mit Anthracen war die Bildung eines wohlcharakterisirten Chinons desselben vorauszusehen. In der That geht die Oxydation des Chrysens durch Chromsäure bei Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel leicht von Statten. Man mufs aber gut umkrystallisirtes lockeres Chrysen anwenden, wenn sie vollständig und gleichmäfsig sein soll. Alsdann ist es nicht nöthig, so viel Eisessig anzuwenden, um den Kohlenwasserstoff von vornherein vollständig zu lösen, da diefs beim Fortschreiten der Reaction allmälig von selbst geschieht. Man giebt zu dem Gemisch von Eisessig und Chrysen stets nur geringe Mengen Chromsäure auf einmal, wartet die Reaction ab und erhitzt dann zum Sieden. Nachdem die Lösung grün geworden, setzt man nach theilweisem Abkühlen neue Mengen Chromsäure, im Ganzen soviel hinzu, dafs ihr Gewicht das $1^1/_2$ fache des angewandten Chrysens beträgt. Zur Entfernung von Spuren ungelösten Chrysens filtrirt man kochend durch ein im Plantamour'schen Trichter befindliches Faltenfilter, fällt aus dem Filtrat das Oxydationsproduct durch Wasser aus und filtrirt und wäscht kochend. Nur so entledigt man sich einigermafsen der schwer löslichen Chromverbindungen, welche dem Niederschlag hartnäckig anhaften. Dieser bildet ein schön

orangerothes, beim Trocknen dunkler roth werdendes Pulver. Die Ausbeute an dieser Verbindung kommt bei richtig geleiteter Darstellung dem angewandten Chrysen an Gewicht fast gleich. Sie ist dann noch mit einer geringen Menge einer farblosen Verbindung verunreinigt, die sich unter dem Mikroscop als sehr regelmäfsig gebildete Krystallblättchen von der charakteristischen Form des Chrysens zu erkennen giebt. Um vollkommen reines Material für die Analyse zu gewinnen, wurde daher das Rohproduct mit wenig kalter concentrirter Schwefelsäure aufgenommen und durch Asbest filtrirt. Die weifsen Blättchen bleiben ungelöst, während das Chrysochinón in Lösung geht. Das Filtrat wird durch Wasser gefällt, der entstandene Niederschlag getrocknet und in kochendem Benzol gelöst. Durch Verdampfen des letzteren erhält man die Substanz in schönen rothgelben Nadeln. Das Umkrystallisiren aus Benzol mufste stets mehrmals wiederholt werden, um die Substanz völlig aschen(chrom-)frei zu erhalten.

0,2098 Grm. Substanz gaben 0,0768 H_2O und 0,6412 CO_2.
0,2339 Grm. Substanz gaben 0,0910 H_2O und 0,7155 CO_2.
0,2627 Grm. Substanz gaben 0,0981 H_2O und 0,8023 CO_2.

	Gefunden			Berechnet für $C_{18}H_{10}O_2$
C	83,36	83,43	83,29	83,72
H	4,04	4,32	4,15	3,88.

Das bei der Chrysochinondarstellung in rein weifsen Blättchen gewonnene Nebenproduct ist weifses Chrysen. Es schmilzt bei 250°. Für sich mit Chromsäure und Eisessig oxydirt liefert es sehr schönes Chrysochinon.

Eigenschaften des Chrysochinons. — Die Verbindung ist in heifsem Alkohol, Benzol und Eisessig zwar nicht stark löslich, aber doch bei Weitem mehr als Chrysen. Beim Erkalten scheidet sie sich nur aus Alkohol gut aus in länglichen rhombischen Blättchen. In Aether und in kaltem

Schwefelkohlenstoff ist sie sehr schwer löslich. Der Schmelzpunkt scheint bei 220° zu liegen, läfst sich aber wegen der dunklen Färbung der Substanz nicht genau beobachten. Erhitzt destillirt sie mehr als sie sublimirt, zugleich bildet sich viel Kohle. Das Sublimat besteht aus kleinen orangefarbenen Nadeln, das Geschmolzene erstarrt zu langen gelbrothen Krystallen. Kalte concentrirte Schwefelsäure löst das Chrysochinon mit prachtvoll kornblumenblauer Farbe. Diefs Erkennungszeichen ist charakteristisch und so scharf, dafs sich schon unwägbare Stäubchen Chrysochinon dadurch aufs Bestimmteste erkennen lassen. Man mufs sich aber vor Anwendung auch nur wenig rauchender Säure hüten, welche die Farbenreaction beeinträchtigt. In der blauen Flüssigkeit ist das Chrysochinon nur gelöst, denn Wasser fällt es unverändert wieder heraus; erst beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure geht es nach vorhergehender sehr charakteristischer Rothfärbung der Lösung in eine Sulfosäure über. Kali löst Chrysochinon in der Kälte nicht, beim Kochen geht nur ein geringer Theil in Lösung, den Säuren als orangefarbige Flocken fällen. Salpetersäure in Alkohol greift Chrysochinon nicht an, rauchende löst es als Nitroverbinduug. Uebermangansaures Kali erzeugt Phtalsäure. Brom in Schwefelkohlenstoff gelöst wirkt, geringe Mengen Bromwasserstoff entwickelnd, nur sehr wenig ein.

Das rothe Chinon eignet sich vorzüglich zur Entscheidung, ob ein Kohlenwasserstoff Chrysen ist.

Um darzulegen, dafs das Chrysochinon wirklich das Chinon des Chrysens sei, wurden nach drei Richtungen Versuche angestellt, welche die Reduction des Chrysochinons zu Chrysen; die Reduction zu Chrysohydrochinon und das Verhalten gegen Phosphorsuperchlorid betreffen.

Erhitzt man Chrysochinon in der bekannten Weise mit Zinkstaub zum Glühen, so erhält man einen Kohlenwasserstoff

von allen Eigenschaften des rohen Chrysens. Sein Schmelzpunkt, der zuerst bei 225° beobachtet wurde, stieg durch einmaliges Umkrystallisiren auf 240°. Das Chrysen konnte durch Chromsäure in Chrysochinon zurückgeführt werden.

Chrysohydrochinon. — Beim Kochen von Chrysochinon mit Zinkstaub und Kalilauge erhält man eine gelbe Flüssigkeit, aus der Säuren bei Luftabschluſs fast farblose Flocken von Chrysohydrochinon fällen. Es ist etwas beständiger als Anthrahydrochinon, geht aber allmälig in sein Chinon zurück. Trocken auf 200° erhitzt verwandelt es sich schnell in Chrysochinon. Dieser Uebergang läſst sich auch sehr schön durch Uebergieſsen des Chrysohydrochinons mit concentrirter Schwefelsäure wahrnehmen, welche dasselbe mit gelbgrüner Farbe löst. Beim Schütteln mit Luft oder bei gelindem Erwärmen geht diese Lösung allmälig in die charakteristische königsblaue von Chrysochinon in Schwefelsäure über.

Dichlorchrysochinon und Decachlorchrysen. — Die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Chrysochinon liefert zuerst chlorirend gechlortes Chrysochinon, erst später werden auch die Sauerstoffatome durch Chlor ersetzt und gechlortes Chrysen gebildet. Wird 1 Mol. Chrysochinon mit 2 Mol. PCl_5 und einem Ueberschuſs von Phosphoroxychlorid, in welchem sich das Chinon löst, kurze Zeit auf 200° erhitzt, so ist das Product der Einwirkung eine nicht krystallisirende, in Alkohol, Aether, Benzol fast unlösliche, in Schwefelkohlenstoff und in Phosphoroxychlorid lösliche grüne Substanz. Da sie sich aus dem Phosphoroxychlorür durch Wasserzusatz harzig abschied, wurde diese Lösung langsam in Alkohol getropft, der hellgelbe flockige Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

0,1926 Grm. Substanz gaben 0,0466 H_2O und 0,4728 CO_2.

0,2435 Grm. Substanz gaben 0,2247 AgCl.

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_8Cl_2O_2$
C	66,92	—	66,06
H	2,70	—	2,44
Cl	—	22,83	21,71.

Die Analysen stimmen ziemlich gut zu der Formel des Bichlorchrysochinons; die Reaction verläuft hier also in etwas anderer Art, als in der von Graebe *) beobachteten Einwirkung des Phosphorchlorids auf Bichlornaphtochinon und andere gechlorte Chinone, indem hier vor der Ersetzung der Chinonsauerstoffe durch Chlor Substitution eines Theils des Wasserstoffs stattfindet. Bei gröfserem Ueberschufs von Phosphorsuperchlorid wird auch der Sauerstoff durch Chlor vertreten. Da ich einen sehr grofsen Ueberschufs von Phosphorchlorid anwendete, und 12 Stunden bei 220° erhitzte, bin ich aber nicht zu dem erwarteten Pentachlorchrysen, sondern, indem eine weitere Chlorirung durch das Phosphorsuperchlorid stattfand, zum Decachlorchrysen gelangt. Dasselbe fiel durch Wasser als gelbrothe harzige, sehr schwer lösliche und nicht krystallisirende Substanz, welche in reinem Schwefelkohlenstoff gelöst nach dem Filtriren durch Verdunsten des letzteren gewonnen wurde.

0,2064 Grm. Substanz gaben 0,5104 AgCl.

0,2065 Grm. Substanz gaben 0,0114 H_2O und 0,2819 CO_2.

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_2Cl_{10}$
C	37,24	—	37,69
H	0,62	—	0,35
Cl	—	61,19	61,96.

Um zu einem Spaltungsproduct des Chrysens zu gelangen, habe ich die Einwirkung der Chromsäure über die Bildung des Chrysochinons hinaus fortzusetzen versucht. Es ist mir aber nicht gelungen, die zunächst entstehende hell-

*) Diese Annalen CXLVI, 1 und CXLIX, 8.

gelbe Substanz, welche ein zweites Chinon des Chrysens zu sein scheint, in einem ihre Reinheit verbürgenden Zustand zu erhalten. Dagegen kann man leicht als Endproduct der Reaction Phtalsäure nachweisen, welche ich durch Constatirung ihrer charakteristischsten Eigenschaften festzustellen mich begnügte.

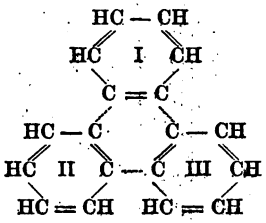
Tetranitrochrysochinon. — Beim Uebergiefsen von Chrysochinon mit rauchender Salpetersäure entsteht Tetranitrochrysochinon. Nach mehrstündigem Stehen wird die salpetersaure Lösung durch Wasser orangegelb gefällt. Beim Erhitzen schwach verpuffende, in den meisten Lösungsmitteln schwerlösliche Verbindung.

0,2166 Grm. Substanz gaben 22,9 CC. N bei 11,5° C. und 762 MM. Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_6(NO_2)_4O_2$
N	12,6	12,8.

Die im Vorhergehenden gegebene Beschreibung einiger Abkömmlinge des Chrysens, welche ein ungefähres Bild von dem Verhalten dieses kohlenstoffreichsten der bis jetzt bekannten Kohlenwasserstoffe zu geben bestimmt war, konnte wegen der Schwierigkeit, welche das Arbeiten mit demselben darbietet, nur über wenige seiner Verbindungen ausgedehnt werden und daher den beabsichtigten Zweck nur unvollkommen erreichen. Bei vielen Chrysenabkömmlingen ist es wegen der übergrofsen Schwerlöslichkeit, der geringen Krystallisations- und Sublimationsfähigkeit, der Höhe und Unsicherheit der Schmelzpunkte unmöglich, durch Beobachtung physikalischer Eigenschaften feinere Unterschiede festzustellen. Hiernach könnte es gewagt erscheinen, schon jetzt eine Ansicht über die Constitution des Chrysens auszusprechen. Wenn man aber das ganze Verhalten des Kohlenwasserstoffs

berücksichtigt, welches ihn aufs Schärfste als ein Glied der aufsteigenden Reihe Naphtalin-Anthracen kennzeichnet, ferner seine Oxydation zu Chrysochinon und dessen Rückverwandlung in Chrysen, welche das Vorhandensein fetter Gruppen ausschliefst, sowie endlich seine Ueberführung in Phtalsäure ins Auge fafst; so ist man genöthigt, ihm wenigstens eine dem Naphtalin und Anthracen ähnliche Constitution zuzuschreiben, wie diefs auch schon Strecker *) vorgeschlagen hat. Es bleiben dann noch mehrere Structurformeln möglich, von denen, falls Berthelot's synthetisch aus Benzol dargestelltes Chrysen sich mit dem hier beschriebenen als identisch erweisen sollte, die folgende:



(Chrysen aus den drei Benzolringen I, II, III unter H-Austritt entstanden)

den Vorzug verdienen würde.

Berlin, im Mai 1871. Organisches Laboratorium der Gewerbeacademie.

Ueber künstliches Alizarin;

von *W. H. Perkin* **).

Den Farbstoff, welcher entweder nach Graebe's und Liebermann's ursprünglichem Verfahren oder aus der

*) Dessen Lehrbuch der organischen Chemie, S. 762.

**) Im Auszug aus Journal of the Chemical Society [2] VIII, 133.

Sulfosäure des Anthrachinons erhalten wird, habe ich stets als Alizarin angesprochen. Man hat jedoch die Identität dieses Stoffes mit Krappalizarin in Frage ziehen wollen. Ich habe deshalb einige Versuche hierüber angestellt und die zwei Producte aufs Sorgfältigste nebeneinander geprüft. Zu diesem Zweck verwendete ich sowohl gereinigtes sublimirtes als unsublimirtes künstliches Alizarin und zum Vergleich gereinigtes sublimirtes Alizarin aus Krappextract.

Beide, natürliches wie künstliches, krystallisiren in Nadeln, welche gewöhnlich gekrümmt sind, namentlich wenn sie klein sind.

Beide bilden mit caustischem Alkali violette Lösungen von gleichem Farbenton.

Auf gebeizten Zeugen bringen beide die gleichen Farben hervor, die gleichmäfsig die Behandlung mit Seife ertragen; beide besitzen gleichen Färbewerth.

In Alkohol gelöst erzeugen sie mit essigsaurem Kupfer purpurfarbige Lösungen von genau gleicher Farbennüance.

Mit dem Spectroscop untersucht erzeugen ihre kalischen Lösungen die gleichen Absorptionsbänder.

Endlich giebt das präcipitirte Alizarin aus Anthracen bei Zersetzung mittelst Salpetersäure Phtalsäure.

Nach den erwähnten Reactionen — andere prägnante Reactionen von Alizarin sind mir nicht bekannt — müssen wir künstliches und natürliches Alizarin als identisch ansehen.

Man wollte künstliches Alizarin nicht als Ersatzmittel für Krapp gelten lassen, die Krappfarben würden nicht durch reines Alizarin erzeugt, es wirkten dabei noch andere Farbstoffe mit. Nun ist aber neben Alizarin die einzige färbende Substanz des Krapps, welche die Schönheit der Farben nicht beeinträchtigt, das Purpurin.

Dieser Körper ist von Alizarin in vielen seiner Eigenschaften verschieden; er löst sich z. B. in Alkalien mit hell-

rother Farbe, während Alizarin eine schön violette Lösung giebt. Seine Lösung in Alaun ist blafsroth mit gelber Fluorescenz; Alizarin ist in Alaun nahezu unlöslich. Seine optischen Eigenschaften sind auch sehr charakteristisch und von denen des Alizarins verschieden; ganz besonders ist diefs der Fall mit seiner Lösung in Alaun, deren Spectrum im grünen Theil zwei Absorptionsbänder zeigt; Alizarin giebt solche nicht. Professor Stokes hat gezeigt, dafs diese Unterschiede so ausgesprochen sind, dafs man Alizarin und Purpurin nachweisen kann in einer Krappmenge nicht so grofs wie ein Stecknadelkopf. Es ist daher die Entdeckung eines jeden dieser Farbstoffe auf einem mit Krapp gedruckten Stück nicht schwer.

Dr. Schunk *) bemerkt, er sei durch eine lange Reihe von Versuchen zu dem Schlufs gekommen, dafs das Endresultat der Krappfärberei lediglich in der Verbindung von Alizarin mit den verschiedenen angewendeten Beizen bestehe; er empfiehlt als leichtesten Weg, Alizarin im Kleinen rein zu bekommen, das Ausziehen desselben aus Krappdrucken.

Ich habe auch in dieser Beziehung einige Versuche gemacht und auf fertigem Krappdruck nur Alizarin gefunden, selbst mit dem Spectroscop konnte ich Purpurin nicht entdecken.

Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man aus einem mit Krapp gefärbten Stoff die Beize durch Salzsäure entfernt und den Farbstoff auf dem Zeug mit Kalilauge behandelt. Man wird dann eine blauviolette Lösung erhalten, wie mit reinem Alizarin. Wäre Purpurin in irgend nachweisbarer Menge vorhanden, so würde die Farbe der Lösung sich mehr und mehr dem Purpurroth nähern, entsprechend dem Procentgehalt an Purpurin. Ich will damit nicht be-

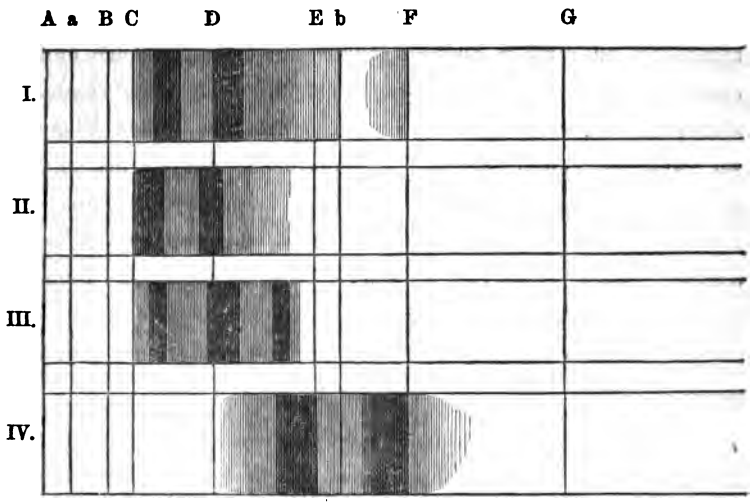
*) Journal of the Chemical Society XII, 202.

haupten, dafs dieser Farbstoff niemals auf mit Krapp oder Garancin gefärbten Zeugen vorkomme, aber darüber kann kein Zweifel sein, je ächter und brillianter die Farbe, desto reiner ist das Alizarin, das sich mit den Beizen verbunden hat.

Ich erwähnte schon der Absorptionsspectren von Alizarin und Purpurin; es ist hier noch eine dritte Substanz zu besprechen, die unter gewissen Umständen ein Absorptionsspectrum giebt, dem des Alizarins so ähnlich, dafs man sie bei der Prüfung mit dem Prisma leicht mit Alizarin verwechseln könnte; ich meine die Sulfoxanthrachinonsäure $C_{14}H_6O_2OH.SO_3H$.

Auf dem hier folgenden Holzschnitt ist zu sehen, dafs diese Säure in alkoholischem Kali gelöst zwei Absorptionsbänder von nahezu gleicher Lage giebt, wie bei Alizarin unter gleichen Umständen. Sie läfst sich jedoch von letzterem unterscheiden, wenn zur Untersuchung Lösungen in wässerigem Kali angewendet werden; dann giebt sie ein drittes Absorptionsband nahe bei E, das wenn auch nicht sehr dunkel, doch vollkommen deutlich ist. Alizarin in wässerigem Kali bewirkt eine mehr gleichmäfsige Lichtabsorption und die Bänder sind nicht so scharf wie bei der alkoholischen Lösung. Nach Professor Stokes ist auch in diesem Fall ein drittes Absorptionsband zu bemerken, das aber so schwach ist, dafs es sich in der allgemeinen Dunkelheit fast verliert.

In ihren chemischen Eigenschaften unterscheidet sich die Sulfoxanthrachinonsäure wesentlich von Alizarin, denn sie ist in Wasser löslich und unlöslich in Aether, während Alizarin sich gegen diese Lösungsmittel umgekehrt verhält.



I. Alizarin in alkoholischem Kali.
II. Sulfoxanthrachinonsäure in alkoholischem Kali.
III. Sulfoxanthrachinonsäure in wässerigem Kali.
IV. Purpurin in schwefelsaurer Thonerde.

Ueber einige Derivate des Anthracens;

von *Demselben**).

Einwirkung von Schwefelsäure auf Dichloranthracen.

Dichloranthracen löst sich in rauchender Schwefelsäure zu einer schön grünen Flüssigkeit unter Bildung einer Sulfosäure.

*) Journal of the Chemical Society [2] IX, 15.

Zur Darstellung dieser Säure giebt man 1 Theil Dichloranthracen zu etwa 5 Theilen rauchender Schwefelsäure und erwärmt diese Mischung kurze Zeit auf dem Wasserbade. Man giefst sie dann allmälig in ein mehrfaches Volum Wasser und behandelt sie mit kohlensaurem Baryt, bis alle Schwefelsäure neutralisirt ist. Die saure Lösung, vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt, wird auf ein kleines Volum eingedampft. Nach genügender Concentration gesteht sie beim Erkalten zu einer schleimigen Masse von orangegelben Krystallen, die man zur Entfernung der Mutterlauge auf einen porösen Ziegel bringt.

Diese Säure selbst wurde nicht analysirt, aber nach der Zusammensetzung ihrer Salze kommt ihr offenbar die folgende Formel zu :

$$C_{14}H_6Cl_2\begin{cases}HSO_3\\HSO_3\end{cases};$$

ich schlage deshalb vor, dieselbe *Disulfodichloranthracensäure* zu nennen. Sie ist leicht löslich in Wasser; durch Zusatz einer geringen Menge von concentrirter Schwefel- oder Salzsäure wird sie aus der wässerigen Lösung gefällt. Sie hat stark sauren Geschmack und Charakter. Die verdünnten Lösungen der Säure und ihrer Salze sind merkwürdig fluorescirend, doch nicht so stark wie eine alkalische Lösung von reinem Aesculin. Die Farbe der Fluorescenz ist blau.

Disulfodichloranthracensaures Natron. — Man erhält dieses Salz durch Neutralisation der Säure mit Natriumcarbonat, oder aus dem Kalk- oder rohen Barytsalz durch doppelte Zersetzung. Um es aus dem Barytsalz darzustellen, wird das Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Dichloranthracen mit kohlensaurem Baryt vollständig neutralisirt; man giebt dann schwefelsaures Natron zu, und zwar etwa halb so viel trockenes Salz, als man Dichloranthracen angewendet hatte, kocht, filtrirt und dampft ein. Nach einigem

Stehen scheidet sich das neue Natronsalz in kleinen orangerothen Krystallen aus; diese werden zwischen Fliefspapier gut abgepreſst und durch eine oder zwei Krystallisationen gereinigt. Sie lösen sich leicht in Wasser zu einer orangefarbigen Flüssigkeit.

Die Analyse des bei 150° C. getrockneten Salzes führt zu der Formel :

$$C_{14}H_6Cl_2\begin{cases}NaSO_3\\NaSO_3\end{cases}.$$

	berechnet	gefunden
C	37,25	37,11
H	1,33	1,80
Na	10,20	9,83.

Disulfdichloranthracensauren Baryt erhält man in reinem Zustand am Besten durch Zersetzung der Lösung des reinen Natronsalzes mittelst Chlorbaryum; es scheidet sich als glänzend canariengelber, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag aus.

Die analytischen Resultate stimmen ziemlich gut zu der Formel :

$$C_{14}H_6Cl_2Ba''\begin{cases}SO_3\\SO_3\end{cases}.$$

		gefunden						
	berechnet	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	30,99	—	—	—	30,26	30,13	30,65	31,09
H	1,11	—	—	—	1,48	1,54	1,62	1,64
Ba	25,28	24,96	25,05	25,22	—	—	—	—

Fügt man Chlorbaryum zu einer heifsen Lösung von disulfodichloranthracensaurem Natron, die mit Salzsäure stark sauer gemacht ist, so bemerkt man anfänglich keine Veränderung, nach kurzer Zeit aber scheidet sich das obige Barytsalz als orangefarbener krystallinischer Niederschlag ab.

Das so erhaltene Salz erwies bei der Analyse einen Gehalt von 25,32 pC. Baryum.

Disulfodichloranthracensaurer Strontian wird durch Abdampfen einer mit Chlorstrontium versetzten Lösung von

disulfodichloranthracensaurem Natron in gelben Krusten erhalten, die sich schwer in Wasser auflösen. Die Analyse ergab 17,21 pC. Strontium; 17,77 pC. berechnen sich aus der Formel :

$$C_{14}H_6Cl_2Sr''\begin{cases}SO_3\\SO_3\end{cases}.$$

Disulfodichloranthracensaurer Kalk. — Man kann dieses Salz direct aus dem Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Dichloranthracen erhalten, indem man mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, den Gyps abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit Wasser ausgezogen, filtrirt und wieder abgedampft; er ist gelb gefärbt und leicht löslich in Wasser. Man kann es gut verwenden, um daraus durch Umsetzung mit Soda das Natronsalz darzustellen.

Einwirkung der Schwefelsäure auf Dibromanthracen.

Dibromanthracen löst sich in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfosäure; diese wurde zwar nicht in reinem Zustand erhalten, aber nach der Untersuchung ihrer Salze kommt ihr zweifellos die Formel :

$$C_{14}H_6Br_2\begin{cases}HSO_3\\HSO_3\end{cases}$$

zu; wir nennen sie daher *Disulfodibromanthracensäure.*

Disulfodibromanthracensaures Natron. — Zur Darstellung dieses Salzes löst man 1 Theil Dibromanthracen kalt in etwa 6 bis 7 Theilen rauchender Schwefelsäure und läfst die Mischung ein oder zwei Stunden stehen. Man giefst sie dann in das sechs- bis siebenfache Volum Wasser, rührt gut um und neutralisirt mit kohlensaurem Baryt. Man giebt dann schwefelsaures Natron zu, etwa 5 Theile trockenes Salz auf 12 Theile angewendeten Dibromanthracens, erhitzt zum Kochen, concentrirt die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit durch Abdampfen auf dem Wasserbad und stellt

sie zur Krystallisation bei Seite. Nach dem Abpressen der Mutterlauge wird das Salz durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt; es krystallisirt in gelben mikroscopischen Nadeln und ist leicht löslich in Wasser.

Die Analyse ergab 1) 8,70, 2) 8,85 pC. Natrium, während die Formel :

$$C_{14}H_6Br_2\begin{cases}NaSO_3\\NaSO_3\end{cases}$$

8,52 pC. Natrium verlangt.

Disulfodibromanthracensaurer Baryt wird genau in der nämlichen Weise dargestellt, wie das entsprechende Salz der Disulfodichloranthracensäure. Man erhält es als blafsgelben Niederschlag. Es ergab bei der Analyse 21,41 pC. Baryum; 21,71 pC. berechnen sich aus der Formel :

$$C_{14}H_6Br_2Ba''\begin{cases}SO_3\\SO_3\end{cases}.$$

Bemerkenswerth ist die Unlöslichkeit dieses Salzes. Wird die mit Salzsäure stark sauer gemachte kochende Lösung des Natronsalzes mit Chlorbaryum versetzt, so bleibt die Mischung einige Secunden klar, trübt sich dann rasch durch Bildung dieses Salzes, das sich selbst bei heftigem Sieden nicht wieder auflöst, ungeachtet die Flüssigkeit einen Ueberschufs von Salzsäure enthält.

Oxydation der Disulfodichlor- und Disulfodibromanthracensäure. — Unter dem Einflufs oxydirender Agentien zersetzen sich diese Sulfosäuren rasch, indem sie Chlor oder Brom gegen Sauerstoff austauschen und in *Disulfanthrachinonsäure* übergehen :

$$C_{14}H_6Cl_2\begin{cases}HSO_3\\HSO_3\end{cases} + O_2 = C_{14}H_6(O_2)''\begin{cases}HSO_3\\HSO_3\end{cases} + ClCl$$

$$C_{14}H_6Br_2\begin{cases}HSO_3\\HSO_3\end{cases} + O_2 = C_{14}H_6(O_2)''\begin{cases}HSO_3\\HSO_3\end{cases} + BrBr.$$

Der gleiche Erfolg wird erzielt, wenn man sie mit con-

centrirter Schwefelsäure erhitzt *), indem folgende Reactionen stattfinden :

$$C_{14}H_6Cl_2\begin{cases}HSO_3\\HSO_3\end{cases} + H_2SO_4 = C_{14}H_6(O_2)''\begin{cases}HSO_3\\HSO_3\end{cases} + 2\,HCl + SO_2$$

$$C_{14}H_6Br_2\begin{cases}HSO_3\\HSO_3\end{cases} + 2\,H_2SO_4 = C_{14}H_6(O_2)''\begin{cases}HSO_3\\HSO_3\end{cases} + BrBr + 2\,SO_2 + 2\,H_2O.$$

Eine Quantität Disulfanthrachinonsäure, dargestellt durch Erhitzen von Disulfodichloranthracensäure mit concentrirter Schwefelsäure, wurde in Barytsalz verwandelt und analysirt.

Die Analyse ergab 1) 26,90, 2) 26,89 pC. Baryum; die Formel $C_{14}H_6O_2Ba''\,2SO_3$ verlangt 27,23 pC. Baryum.

Das Barytsalz der Disulfanthrachinonsäure, obwohl löslicher als die Barytsalze der obigen Dichlor- und Dibromdisulfosäuren wird doch, wie diese aus der heifsen Lösung bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure niedergeschlagen; eine so dargestellte Probe ergab bei der Analyse 27,01 pC. Baryum, berechnet 27,23.

Graebe und Liebermann **) haben gezeigt, dafs Dichlor- und Dibromanthracen durch Oxydation ebenfalls ihr Chlor oder Brom gegen Sauerstoff auswechseln und Anthrachinon liefern ***).

---

*) Graebe und Liebermann haben bereits die Einwirkung von Schwefelsäure auf Dichlor- und Dibromanthracen uutersucht. Sie fanden (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft III, 63), dafs jene Chlor- und Bromverbindungen durch Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure ohne weitere Oxydationsmittel in Anthrachinondisulfosäure übergeführt werden, unter Austreibung von Chlorwasserstoff resp. Brom. *D. Red.*

**) Diese Annalen Suppl.-Bd. VII, 280.

***) Versuche zur Darstellung höher gechlorter Anthracenderivate führten auf einen ziemlich unerwarteten Fall solcher Oxydation.

Eine Quantität Dichloranthracen wurde in Eisessig aufgeschlämmt; in diese Mischung wurde Chlorgas geleitet. Beim Stehen schied sich in grofser Menge ein weifser Körper aus, der aus Benzol krystallisirt der Analyse unterworfen wurde; er ergab 80,65 pC. Kohlenstoff und 4,14 pC. Wasserstoff. Es war in der

Während dieser Versuche fiel mir oft die merkwürdige Fluorescenz vieler Anthracenderivate auf; Anthracen selbst, rein und in grofsen Krystallen, ist einer der am Schönsten fluorescirenden Körper, die ich kenne, obwohl sonderbarer Weise seine Lösungen verhältnifsmäfsig schwach fluoresciren *). Da Anthracen und sein Chlorderivat, welch letzteres sowohl fest, als in Lösung fluorescirt, flüchtig sind, schien es mir von Interesse, dieselben in dieser Richtung auch im Gaszustand zu untersuchen. Bis jetzt scheint aus meinen Versuchen hervorzugehen, dafs dieselben als Dämpfe nicht fluoresciren, ja ein Lichtstrahl, welcher eine vierzöllige Schicht dieser Dämpfe passirt hatte, behielt sein Vermögen, fluorescirende Lösungen leuchtend zu machen.

Schmilzt man Anthracen in eine lange luftleere Röhre ein, die mit Platinpolen versehen ist, und läfst die Entladung eines Inductionsstromes durch die Röhre, so bemerkt man aufser der prachtvollen Fluorescenz der Anthracenkrystalle nichts Besonderes. Bei der Prüfung mit dem Spectroscop zeigt das Licht Kohlenstoff- und Stickstofflinien, letztere durch einen Rückstand von Luft in der Röhre verursacht. Wurde aber die Röhre etwas stark erhitzt, so dafs der Kohlenwasserstoff sich verflüchtigte, so verwandelte sich die gewöhnliche Farbe der Entladung in ein prachtvolles tiefes Azurblau; merkwür-

---

That Anthrachinon, für welches sich 80,77 pC. Kohlenstoff und 3,85 pC. Wasserstoff berechnen; diefs verdankte seine Entstehung offenbar der Gegenwart einer kleinen Menge Wasser in dem angewendeten Eisessig, gemäfs der Gleichung :

$$C_{14}H_8Cl_2 + 2H_2O + Cl_2 = C_{14}H_8O_2 + 4HCl.$$

*) Das Anthracen, das ich bei diesen Versuchen anwendete, war chemisch rein, die Analyse ergab folgende Zahlen :

	I.	II.	berechnet
Kohlenstoff	94,31	94,37	94,38
Wasserstoff	5,68	5,78	5,62.

diger Weise giebt dieses blaue Licht ein vollkommen continuirliches Spectrum; es besteht aus Blau mit etwas Grün.

Dichloranthracen giebt bei gleicher Behandlung ein ähnliches Resultat, erleidet aber beträchtliche Zersetzung, während Anthracen nur wenig zersetzt wird. Diese sonderbare Lichtwirkung scheint nicht von dem fluorescirenden Charakter der Stoffe abhängig zu sein, da Naphtalin einen ganz ähnlichen Effect hervorbringt, ebenfalls blaues und continuirliches Licht, obwohl nicht so intensiv. Es ist jedoch zu bemerken, dafs dieser Kohlenwasserstoff hierbei beträchtliche Veränderung erleidet, indem er braun und ölig wird.

Anthrachinon in gleicher Weise in einer Vacuumröhre erhitzt, giebt ein grünlichblaues Licht mit schwachen Kohlenstoffstreifen.

Eine Lösung von Disulfodichloranthracensäure den Strahlen des Nordlichts ausgesetzt, wurde stark leuchtend, wie zu erwarten war; Mondlicht andererseits äufserte darauf keinen bemerkbaren Einflufs, eben so wenig auf eine alkalische Lösung von Aesculin.

Ueber das Verhalten der Arsensäure gegen Salzsäure;

von *Joseph Mayrhofer*.

Die rohe Salzsäure, welche gewöhnlich im hiesigen Laboratorium gebraucht wird, ist arsenfrei; sie stammt aus der chemischen Fabrik Heufeld, woselbst nur Sicilianischer Schwefel verarbeitet wird. In Folge der Verkehrsstockungen im verflossenen Winter kam zeitweise rohe Salzsäure aus einer

hiesigen Fabrik, in welcher Pyrite zur Darstellung der Schwefelsäure dienen, zur Verwendung. Diese Salzsäure enthält 0,056 pC. arsenige Säure. Herr Professor Volhard veranlafste mich bei dieser Gelegenheit, die verschiedenen Methoden zur Entfernung des Arsens aus der rohen Salzsäure einer Prüfung zu unterziehen.

Ueber das Verhalten der Arsensäure gegen Salzsäure giebt H. Rose (Poggendorff's Annalen CV, 573) an:

„Wird eine concentrirte wässerige Lösung der Arseniksäure selbst mit rauchender Salzsäure versetzt, der Destillation unterworfen, so entweicht keine arsenichte Säure, oder vielmehr das derselben entsprechende Chlorid.

„Nur zuletzt erhält man eine höchst geringe Spur davon, und wenn man dann das Destillat in eine sehr verdünnte Lösung von Jodkalium leitet, so wird dieselbe sehr schwach gelblich gefärbt; es hat sich also dann Chlor gebildet, aber so wenig, dafs man die Bildung desselben nur auf diese Weise erkennen kann.

„Eben so wenig erhält man im Destillate arsenichte Säure oder nur äufserst kleine Spuren, wenn man zu einer Lösung von Arseniksäure Chlorwasserstoffsäure und dann eben so viel concentrirte Schwefelsäure hinzufügt und das Ganze der Destillation unterwirft."

Nach diesen Angaben sollte man vermuthen, arsenhaltige Salzsäure müsse durch Digestion mit etwas Braunstein und nachherige Destillation leicht von Arsen befreit werden können.

Die Abscheidung des Arsens aus der Salzsäure gelingt jedoch in dieser Weise nicht vollständig.

Wird eine mit arseniger Säure verunreinigte Salzsäure der Destillation unterworfen, so geht die ganze Menge des Arsens in das Destillat über; der Arsengehalt des Destillats ist zu Anfang am gröfsten, er nimmt allmälig ab, ohne jedoch

ganz zu verschwinden, wenn eine irgend erhebliche Menge von Arsen vorhanden ist.

Wird dagegen eine wässerige Salzsäure von 1,09 bis 1,1 spec. Gew. mit etwas Braunstein digirirt, oder mit Chlor behandelt und dann destillirt, so bleibt fast die ganze Menge des Arsens zurück, aber Spuren von Arsen lassen sich immer im Destillat sowohl durch den Marsh'schen Apparat, als auch durch Schwefelwasserstoff nachweisen, auch wenn man die Destillation in einem Kolben oder einer Retorte, deren Hals in die Höhe gerichtet ist, vornimmt; und zwar finden sich, wenn das Destillat in mehreren Theilen gesondert aufgefangen wird, in jedem Theil desselben Spuren von arseniger Säure oder Arsensäure, kein Antheil des Destillates ist vollkommen arsenfrei.

Entweder wird also durch die Behandlung mit Chlor die arsenige Säure in der salzsauren Lösung nicht vollständig zu Arsensäure oxydirt, oder die Arsensäure wird, im Widerspruch mit den oben erwähnten Angaben H. Rose's, durch Salzsäure allmälig zu flüchtigem Arsenchlorür reducirt.

Folgende Versuche geben hierüber Aufschluſs.

Reine rauchende Salzsäure (500 CC.) wurde mit einer concentrirten Lösung von reiner Arsensäure (2 CC.) versetzt.

Die Arsensäure war frei von arseniger Säure; ihre Lösung wurde nach Zusatz von Wasser, doppelt-kohlensaurem Kali und Stärkekleister durch den ersten Tropfen einer Hundertstel-Normaljodlösung gebläut; auch von Salpetersäure war dieselbe vollkommen frei befunden worden.

Obige Mischung wurde in einer geräumigen Retorte der Destillation unterworfen. Zur Aufnahme der gasförmig entweichenden Salzsäure war etwas Wasser vorgeschlagen.

Das Destillat enthielt von Anfang bis zu Ende der Destillation beträchtliche Mengen von Arsen.

Das bei Beginn des Erhitzens entwickelte Gas färbte Jodkaliumkleister blau, entfärbte Indigolösung und roch ganz deutlich nach Chlor. Die Reaction auf Chlor wurde jedoch bei fortschreitender Destillation schwächer und in den späteren Antheilen des Destillates war Chlor nicht mehr nachweisbar. Dafs dennoch die Zersetzung der Arsensäure und demgemäfs die Entwickelung von Chlor fortdauerte, zeigte sich, als der Hals der Retorte in die Höhe gerichtet und mit langem aufsteigendem Rohr verbunden wurde. Wässerige Salzsäure und Arsenchlorür mufsten so gröfstentheils condensirt zurückfliefsen, während etwa mit den Dämpfen gemengtes Chlor übergehen konnte.

Das entweichende Gas färbte sofort Jodkaliumstärkekleister blau und entfärbte Indigolösung.

Es ist leicht erklärlich, dafs sich Chlor in dem bei Destillation ohne Dephlegmator erhaltenen Destillat nicht nachweisen liefs, es war ja gleichzeitig Arsenchlorür und Wasser vorhanden.

Die Arsensäure wird um so leichter durch Salzsäure zersetzt, je weniger Wasser zugegen ist.

Verdünnte Salzsäure von 1,04 spec. Gewicht giebt, wie Fresenius und Souchay *) fanden, mit Arsensäure destillirt in dem zuerst Uebergehenden keine Spur von Arsen; erst wenn die Salzsäure bei fortgesetzter Destillation concentrirter geworden ist, verflüchtigte sich etwas Arsen.

Salzsäure von 1,1 spec. Gewicht giebt, wie ich gefunden habe, bei der Destillation mit Arsensäure Spuren, rauchende Salzsäure mit Arsensäurelösung beträchtliche Mengen von Arsen im Destillat; trockene Arsensäure endlich wird durch rauchende Salzsäure schon in der Kälte zersetzt.

---

*) Zeitschrift für analytische Chemie 1862, 448.

Ich übergofs trockenes Arsensäureanhydrid in einem Kölbchen mit rauchender Salzsäure, leitete durch diese Mischung, *ohne zu erwärmen*, trockene Kohlensäure und liefs das Gas sodann in Wasser eintreten.

Das Wasser zeigte nach kurzer Zeit den Geruch und die Reactionen des Chlorwassers.

Leitet man über trockenes Arsensäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur trockenes Salzsäuregas, so füllt sich nach kurzer Zeit der ganze Apparat mit grün-gelbem Chlorgas an, die Salzsäure wird anfänglich in beträchtlicher Menge, später sehr langsam von der Arsensäure aufgenommen, doch wird allmälig die Arsensäure vollständig zersetzt. Die vollkommene Zersetzung von 45 Grm. Arsensäure erforderte etwa 100 Stunden. Das trockene weifse Pulver wird zuerst feucht, dann allmälig vollkommen flüssig; es bilden sich zwei gesonderte Flüssigkeitsschichten, eine untere ölige und eine darüber stehende wässerige Schicht. Das Oel wurde von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, mit Chlorcalcium entwässert und der Destillation unterworfen. Es ging bis auf einige Tropfen constant bei 128° C. (Barometerstand 716 MM.) über; das Destillat war erst milchig getrübt, wurde aber bei längerem Stehen klar.

Es war reines Arsenchlorür.

Eine zum Vergleich destillirte Probe von Arsenchlorür zeigte den nämlichen Siedepunkt und gleiche Trübung des Destillats.

Die wässerige Schicht erwies sich als eine Auflösung von Arsenchlorür in gesättigter wässeriger Salzsäure. Auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure entwickelte sie Ströme von salzsaurem Gas, während sich ölige Tropfen von Arsenchlorür am Boden ausschieden.

Zur Analyse der erhaltenen öligen Substanz wurden 3,298 Grm. in wässerigem kohlensaurem Natron aufgelöst und auf 500 CC. verdünnt.

In abgemessenen Mengen dieser Lösung wurde der Gehalt an arseniger Säure mittelst titrirter Jodlösung, das Chlor gewichtsanalytisch bestimmt

	gefunden	berechnet $AsCl_3$
As	41,2	41,35
Cl	58,29	58,65.

Um zu sehen, ob bei dieser Zersetzung der Arsensäure nicht etwa das der Arsensäure entsprechende Chlorid gebildet und festgehalten werden könne, wiederholte ich den Versuch, kühlte aber dabei das Gefäfs, in welchem sich die Arsensäure befand, durch eine Kältemischung auf — 20° ab.

Auch bei dieser niederen Temperatur entwickelte sich sofort Chlorgas, überhaupt verlief die Zersetzung ganz wie bei gewöhnlicher Temperatur.

Eben so wenig bildet sich das der Arsensäure entsprechende Chlorid, wenn man bei niederer Temperatur durch Arsenchlorür Chlorgas leitet.

Arsenchlorür in einem Liebig'schen Kugelapparat bei — 20° längere Zeit mit Chlor behandelt färbte sich grüngelb. Nachdem ich jedoch durch trockene Luft das Chlor aus dem Apparat verdrängt hatte, war die Färbung des Arsenchlorürs wieder verschwunden und das Gewicht desselben hatte nicht zu-, sondern um einige Milligramme abgenommen.

Der Widerspruch zwischen den Ergebnissen meiner Versuche und den Angaben H. Rose's liefse sich vielleicht in der Weise erklären, dafs H. Rose viel Arsensäurelösung mit wenig Salzsäure destillirte. Doch fand ich, dafs noch Arsen in nicht unbeträchtlicher Menge verflüchtigt wurde, als ich gleiche Volumina concentrirter Arsensäurelösung und rauchender Salzsäure der Destillation unterwarf.

Eine von A. Bettendorf *) angegebene Methode zur Befreiung der rohen Salzsäure von Arsen, welche darauf be-

*) Zeitschrift für analytische Chemie 1870, 105.

ruht, dafs Arsen aus einer salzsauren Lösung von arseniger Säure durch Zinnchlorür als metallisches Arsen mit wenig Zinn verbunden niedergeschlagen wird, habe ich wiederholt ausgeführt.

Die mit Zinnchlorür gefällte, filtrirte, danach mit Wasser bis zum spec. Gewicht 1,12 verdünnte und sodann destillirte Salzsäure gab mit Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag und im Marsh'schen Apparate selbst bei 2½ stündigem Durchleiten des Gases durch die glühende Röhre nur einen so geringen Anflug, dafs derselbe nicht als Arsen identificirt werden konnte; doch giebt diese Methode, wie schon Bettendorf anführt, nur bei der stärksten rauchenden Säure befriedigende Resultate.

Auch Salzsäure, welche mit etwas Wasser verdünnt, wiederholt und längere Zeit mit Schwefelwasserstoff behandelt und filtrirt worden war, lieferte bei mehrstündiger Probe im Marsh'schen Apparate einen so geringen Anflug, dafs eine Reaction auf Arsen damit nicht auszuführen war.

München, Laboratorium des Prof. Volhard.

Ueber die Zersetzung des Phosphorchlorürs durch Wasser;

von *K. Kraut.*

Beim Rectificiren von Phosphorchlorür hat man häufig Gelegenheit zu bemerken, dafs sich an der äufseren Seite des Retortenhalses ein leichter röthlich-gelber Ring von Phosphor bildet, welcher, besonders bei unvollständigem Abkühlen, da auftritt, wo der Retortenhals einerseits mit der

äufseren feuchten Luft, andererseits mit dem Dampfe des Chlorürs in Berührung ist. Eine Abscheidung von amorphem Phosphor aus Phosphorchlorür bemerkt man auch zuweilen an den Wandungen zugeschmolzener Röhren, in denen Phosphorchlorür bewahrt wird. Destillirt man endlich Phosphorchlorür, welches durch öfteres Rectificiren völlig gereinigt wurde, nach dem Aufbewahren in ungenügend verschlossenen Gefäfsen oder selbst nach mehrmaligem Umgiefsen, so bleibt wiederum Phosphor zurück. Soweit mir bekannt, ist Casselmann (diese Annalen LXXXIII, 267) der einzige Chemiker, welcher diese Ausscheidung von Phosphor erwähnt; er schreibt sie einem Zerfallen des Phosphorchlorürs beim Aufbewahren unter gleichzeitiger Bildung von Phosphorchlorid zu ($5\,PCl^3 = 2\,P + 3\,PCl^5$).

Die Erscheinungen, welche bei der Zersetzung des Phosphorchlorürs mit Wasser eintreten, lassen erkennen, dafs Casselmann's Annahme nicht richtig ist und dafs die erwähnten Ausscheidungen von Phosphor durch die Gegenwart von Wasser bedingt sind. — Natürlich wendet man bei diesen Versuchen frisch destillirtes und vom überschüssigen Phosphor freies Chlorür an.

1) Tropft man solches Chlorür unter stetem Umrühren in Eiswasser, mit der Vorsicht, dafs man die Ablagerung von unzersetztem Chlorür am Boden vermeidet, so erhält man eine ganz klare oder kaum sichtbar getrübte Flüssigkeit, aus der sich, wenn überhaupt, so doch erst bei mehrtägigem Stehen eine äufserst zarte Phosphorhaut scheidet. Hier erfolgt also die Zersetzung ganz oder fast ganz in der bekannten Weise.

2) Tropft man dasselbe Chlorür in siedendes Wasser, so bringt jeder Tropfen lebhaftes Zischen und Feuererscheinung, sowie eine dicke Abscheidung von amorphem Phosphor hervor. Bei Anwendung mäfsig warmen Wassers läfst sich die

Feuererscheinung vermeiden und doch eine erhebliche Ausscheidung von Phosphor bei Temperaturen erhalten, bei welchen die phosphorige Säure sich noch nicht zersetzt.

3) Eine Abscheidung von Phosphor in rothgelben Tropfen erfolgt ferner, wenn man Phosphorchlorür mit wenig Wasser, oder, was offenbar gleichbedeutend ist, mit etwas phosphoriger Säure destillirt. Dabei bleibt ein Rückstand, welcher nach dem Austreiben alles Phosphorchlorürs durch trockene Kohlensäure in Wasser gelöst, das Verhalten der Orthophosphorsäure zeigt. Seine wässerige oder essigsaure Lösung fällt Eiweifslösung nicht.

Die besprochene Reaction läfst sich entweder auffassen als eine zwischen Phosphorchlorür und Wasser vor sich gehende, ausdrückbar durch die Gleichung :

$$5\,PCl^3 + 12\,H^2O = 3\,H^3.O^3.PO + 2.P + 15\,HCl,$$

oder richtiger als eine solche zwischen Phosphorchlorür und phosphoriger Säure :

$$PCl^3 + 4\,H^2.O^2.PHO = 3\,H^3.O^3.PO + 2\,P + 3\,HCl.$$

Es ist dieser Zersetzung gegenüber schwer verständlich, wie Nacquet *) durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Phosphorigsäurehydrat Phosphorigsäureanhydrid erhalten konnte.

Das Phosphorbromür verhält sich beim Destilliren mit Phosphorigsäurehydrat ganz wie das Chlorür, nur scheint die Zersetzung bei etwas höherer Temperatur einzutreten. Auch die von Carius beobachtete Zersetzung des Chlorthionyls mit warmem Wasser oder mit nicht mehr als dem gleichen Mafs Wasser ist wohl ein entsprechender Vorgang und vielleicht durch die Gleichung :

$$SO.Cl^2 + 5\,H^2.O^2.SO = 4\,H^2.O^2.SO^2 + 2\,S + 2\,HCl$$

ausdrückbar.

Hannover, April 1871.

*) Nach seinen Grundzügen der modernen Chemie, Berlin 1868, 218; Gmelin's Handbuch, 6. Aufl. I, 2, 114.

Untersuchungen über Isomerie in der Benzoëreihe.

Vierzehnte Abhandlung.

Ueber die Bestimmung des chemischen Ortes in einigen Toluolderivaten;

von *F. Beilstein* und *A. Kuhlberg*.

In einer früheren Arbeit *) haben wir nachgewiesen, dafs im *Dinitrotoluol* die beiden Nitrogruppen an der *Para*- und *Meta*stelle sich befinden. Zugleich zeigten wir, dafs beim Nitriren der Acetylverbindungen des gewöhnlichen, festen (Para-)Toluidins, der substituirte Wasserstoff der *Ortho*stelle angehört. Es war nun interessant zu erfahren, in welcher Weise sich die isomeren Toluidine bei gleicher Behandlung verhalten würden.

I. Derivate vom Dinitrotoluol ausgehend.

Ehe wir an die Beschreibung des eigentlichen Thema's unserer Arbeit gehen, sei es gestattet, über einige Körper zu berichten, mit denen wir im Laufe unserer Untersuchungen bekannt wurden.

p-Chlor-m-Nitrotoluol $C_6H_3(Cl)_p(NO_2)_m . CH_3$. In unserer bereits citirten Abhandlung zeigten wir, dafs durch partielle Reduction des Dinitrotoluols mit Schwefelammonium zunächst die an der *Para*-stelle stehende Nitrogruppe reducirt wird. Ersetzt man die Amidogruppe durch Chlor, so entsteht offenbar *Parachlor-Metanitrotoluol*.

*) Diese Annalen CLV, 13.

Um diese Verbindung darzustellen wurde nach dem von Griefs *) angegebenen Verfahren operirt. Das *β-Nitrotoluidin* $C_6H_3(NH_2)_p(NO_2).CH_3$ **) wurde an Salpetersäure gebunden, das salpetersaure Salz in die Diazoverbindung $C_7H_6(NO_2)N_2.NO_3$ übergeführt, die Lösung des letzteren mit absolutem Alkohol versetzt und mit Platinchlorid gefällt. Der Anfangs voluminöse Niederschlag fiel bald etwas zusammen; er wurde mit absolutem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Den gut getrockneten Niederschlag zerlegten wir, mit der 10- bis 12 fachen Menge geglühter Soda oder geglühten feinen Sandes innig gemengt, durch Erhitzen in Röhren von schwer schmelzbarem Glase im Gasofen für die Elementaranalyse. Das stark gefärbte Destillat wurde durch Wasserdampf abgetrieben und nach dem Abfiltriren und Abpressen durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

0,656 Grm. gaben 0,5465 AgCl.

	Berechnet		Gefunden
$C_7H_6NO_2$	136	—	—
Cl	35,5	20,7	20,6
	171,5		

p-Chlor-m-Nitrotoluol krystallisirt in langen, glänzenden, schwach gelblichen Nadeln. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kochendem Alkohol, wenig in kaltem. Schmelzpunkt 38°. Verflüchtigt sich leicht mit den Wasserdämpfen. Ein Gemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure, die mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt war, wirkte selbst nach dreitägigem Kochen nicht ein.

Die Bildung des Körpers ergiebt sich aus der Gleichung:

$$(C_7H_6[NO_2]N_2.Cl)_2.PtCl_4 = 2\,C_7H_6(NO_2)Cl + N_4 + Cl_4 + Pt.$$

p-Chlor-m-Toluidin entsteht beim Behandeln von p-Chlor-m-Nitrotoluol mit Zinn und concentrirter Salzsäure. Nach

*) Diese Annalen CXXXVII, 52 u. 89.

**) Daselbst CLV, 15.

erfolgter Reduction erstarrt die Masse zum Krystallbrei, den man mit Wasser übergiefst, aufkocht und filtrirt. Beim Erkalten erhält man farblose, glänzende Krystallblätter. Dieselben sind zinnfrei und bestehen aus dem salzsauren Salze des p-Chlor-m-Toluidins.

1. 0,495 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,044 Wasser.
2. 0,480 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,0445 H_2O und gaben 0,350 AgCl.

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
Cl	19,7	—	19,9
H_2O	9,2	8,9	9,2.

Das Salz entspricht daher der Formel $C_7H_6(NO_2)Cl.HCl + H_2O$.

Das *salpetersaure* Salz bildet lange breite Nadeln. Es ist wasserfrei. Die *freie* Base ist fest, schmilzt aber schon bei verhältnifsmäfsig niedriger Temperatur.

Ueber Parajod-Metanitrotoluol und Derivate von A. Heynemann.

1) Um *p-Jod-m-Nitrotoluol* $C_6H_3J_p(NO_2)_m.CH_3$ darzustellen, bereitet man nach Griefs schwefelsaures Diazonitrotoluol und zerlegt die wässerige Lösung des letzteren mit Jodwasserstofflösung. Da hierbei eine sehr heftige Reaction eintritt, mufs die Lösung des Diazokörpers gut abgekühlt und der Jodwasserstoff nur in kleinen Mengen zugesetzt werden. Das Product ist stark gefärbt und wird, nach dem Waschen mit Natronlauge, durch Destillation mit Wasser gereinigt, was nur ziemlich langsam erfolgt. Die ersten Antheile des Destillats sind flüssig und bestehen aus einem Nebenproduct der Reaction, wahrscheinlich m-Nitrotoluol. Die Reaction verläuft im Allgemeinen nach der Gleichung:

$$[C_7H_6(NO_2)N_2]_2.SO_4 + 2HJ = 2C_7H_6J(NO_2) + N_4 + H_2SO_4.$$

Zur Analyse wurde die Substanz aus Alkohol umkrystallisirt.

0,3365 Grm. gaben 0,300 AgJ.

	Berechnet		Gefunden
$C_7H_6NO_2$	136	—	—
J	126,5	48,2	48,2
	262,5.		

p-Jod-m-Nitrotoluol kann aus Alkohol in schönen, schwach gelblichen Krystallen erhalten werden. Es ist in Aether und Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich. Schmelzpunkt 60,5 bis 61°. Für sich erhitzt kommt es bei etwa 286° in's Kochen, wobei es sich aber stark zersetzt. Mit Wasserdämpfen kann es unzersetzt überdestillirt werden, doch geschieht diefs nur sehr langsam. — Durch Behandeln mit Chlor wird in diesem Körper das Jod nicht ausgetrieben. Als man in die geschmolzene Substanz Chlor einleitete, wurde letzteres verschluckt, indem offenbar ein weiteres Substitutionsproduct entstand.

2) *Parajod-Metatoluidin* $C_6H_3J_p(NH_2)_m . CH_3$ erhält man durch Reduction des Jodnitrotoluols mit Zinn und Salzsäure. Das Reductionsproduct wurde ohne Weiteres mit überschüssigem Aetzkalk destillirt und die überdestillirte Base an Salpetersäure gebunden. Aus dem nöthigenfalls durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigten Salz erhält man die freie Base durch Fällen mit Ammoniak. Dieselbe ist fest, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Aus der mit Wasser versetzten alkoholischen Lösung krystallisirt die Base bei langsamem Verdunsten in farblosen, nadelförmigen Krystallen. Sie schmilzt bei 48 bis 49° und siedet bei 273° unter starker Zersetzung.

Das *salpetersaure Salz* $C_7H_6J_p(NH_2)_m . HNO_3$ krystallisirt beim Erkalten einer heifsen wässerigen Lösung in perlmutterglänzenden Blättchen. Bei zu langem Erwärmen mit überschüssiger Säure färbt sich die Lösung roth und die alsdann anschiefsenden Krystalle sind auch gefärbt.

0,3506 Grm. gaben 0,2747 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	42,9	42,34

1000 Theile Wasser von 16° lösen 9,5 Theile des Salzes.

Aus der Constitution der beschriebenen Base ergiebt sich, dafs bei einer Ersetzung der Amidogruppe in derselben durch Wasserstoff *Parajodtoluol* erhalten werden mufs, das bereits von Körner *) genau beschrieben ist. Es würde diese Reaction eine weitere Bestätigung der angenommenen Constitution der Base sein. Leider gelingt es nicht, den Körper in der angedeuteten Weise zu zersetzen. Das salpetersaure Salz des p-Jod-m-Toluidins läfst sich durch salpetrige Säure nur sehr schwierig in die Diazoverbindung überführen und letztere ist so unbeständig, dafs sie durch Wasser bereits in der Kälte zersetzt wird. So wurde ein gelber Körper erhalten, der in heifsem Wasser leicht löslich war und daraus in feinen gelben Nadeln krystallisirte. Einer Verbrennung nach ist dieser Körper *Binitrojodkressol* $C_6HJ(NO_2)_2(HO).CH_3$. Hiermit stimmt die Beobachtung überein, dafs der Körper in Natron löslich ist und daraus durch Salzsäure gefällt wird. Er schmilzt bei 165° und verpufft bei stärkerem Erhitzen. Behandelt man das Product der Einwirkung von salpetriger Säure auf das salpetersaure Jodtoluidin mit Wasser in der Wärme, so entsteht der Nitrokörper viel leichter.

3) *Parabrom-Metanitrotoluol* $C_6H_3Br_p(NO_2)_m.CH_3$. Zunächst wurde das salpetersaure β-Nitrotoluidin in die Diazoverbindung übergeführt und die wässerige Lösung des letzteren mit Bromkalium und dann mit überschüssigem Bromwasser zersetzt. Das Perbromid $C_7H_6(NO_2)N_2Br.Br_2$ schied sich zunächst als ein gelbes Oel ab, das aber bald krystallinisch erstarrte. Es wurde auf die Filterpumpe gebracht und nach dem Waschen mit Wasser, worin es ganz unlöslich ist, gut abge-

*) Zeitschrift für Chemie 1868, 327.

prefst und dann mit absolutem Alkohol zersetzt *). Die Einwirkung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_3(NO_2)_mN_2BrBr_2 . CH_3 + C_2H_6O = C_6H_3(NO_2)_mBr_pCH_3 + N_2 + C_2H_4O + 2\,HBr.$$

Man destillirt zunächst den überschüssigen Alkohol bei möglichst niederer Temperatur ab, verdünnt dann mit viel Wasser und treibt das gebildete Bromnitrotoluol mit den Wasserdämpfen über. Zunächst gehen ölige Tropfen über (m-Nitrotoluol?), die man gesondert auffängt, die dann überdestillirenden Krystalle werden abfiltrirt und aus schwachem Weingeist umkrystallisirt.

0,2665 Grm. gaben 0,3775 CO_2 und 0,078 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	38,9	38,6
H_6	6	2,8	3,2
NO_2	46	21,3	—
Br	80	37,0	—
	216	100,0	

p-Brom-m-Nitrotoluol krystallisirt aus schwachem Weingeist in feinen gelblichen Krystallnadeln, bei langsamem Verdunsten entstehen dicke kurze Prismen. Schmelzpunkt 45°. Es geht mit den Wasserdämpfen leichter über, als die entsprechende Jodverbindung. Gegen Lösungsmittel verhält es sich ganz wie letzteres.

4) Das *Parabrom-Metatoluidin* $C_6H_3Br_p(NH_2)_m . CH_3$ wird durch Reduction des Bromnitrotoluols mit Zinn und Salzsäure genau eben so dargestellt, wie die analoge Jodbase. Die freie Base schmilzt bei 30° und erstarrt nur sehr schwer.

Das *salpetersaure Salz* der Base ist in Wasser schwer löslich. 1000 Theile Wasser lösen bei 17° 9 Theile Salz.

0,354 Grm. gaben 0,266 AgBr.

---

*) Vgl. Griefs, diese Annalen CXXXVII, 50 und 90.

	Berechnet	Gefunden
Br	32,1	32,0.

Nitrirt man gewöhnliches (Para-)Bromtoluol, so nimmt nach den Versuchen von Hübner *) die Nitrogruppe die Metastelle ein; es müssen sich also, vom Parabromtoluol ausgehend, die so eben beschriebenen Verbindungen ebenfalls darstellen lassen. Nach Hübner schmilzt das so bereitete rohe Bromtoluidin bei 30 bis 31°, was mit dem Obigen übereinstimmt. Nach Körner **) liefert das reine krystallisirte Parabromtoluol nur *eine* Nitroverbindung, aus welcher er ein bei 27° schmelzendes Bromtoluidin darstellte. Nach Wroblevsky ***) liefert das feste Parabromtoluol aber *zwei* Nitroderivate $C_7H_6Br(NO_2)$, von denen das eine bei 43° schmilzt und also wohl jedenfalls identisch ist mit dem so eben beschriebenen p-Brom-m-Nitrotoluol. Nur war das aus diesem Bromnitrotoluol bereitete Bromtoluidin flüssig und erstarrte erst bei — 2°. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dafs dieses α-Bromtoluidin vor Wroblevsky nicht völlig rein war und durch geringe Beimengungen am Krystallisiren verhindert war. Wenigstens stimmt die Löslichkeit des salpetersauren α-Bromtoluidins von Wroblevsky (1000 Theile H_2O lösen bei 11,5° 8,27 Theile Salz) sehr nahe überein mit der Löslichkeit des salpetersauren Salzes vom eben beschriebenen p-Brom-m-Toluidin.

II. Derivate des Paratoluidins.

1) *Dinitro-Acettoluid* $C_6H_2(NO_2)_2 . NH(C_2H_3O) . CH_3$ bildet sich in geringer Menge beim Eintragen des p-Acettoluids in rauchende Salpetersäure von 46° B. In gröfserer Menge erhält man dasselbe durch Anwendung einer Salpetersäure von

*) Diese Annalen CLIV, 302.

**) Zeitschrift für Chemie 1869, 636.

***) Daselbst 1870, 166.

49° B. Da hierbei die Reaction eine sehr heftige ist, so mufs man für gute Kühlung sorgen, auch das p-Acettoluid, namentlich zu Anfang, nur in sehr kleinen Portionen eintragen. Auf 1 Theil des Toluids wendet man 4 Theile Salpetersäure von 49° B. an. Nach beendeter Lösung fällt man mit Wasser, oder besser mit Schnee, wodurch eine sehr erhebliche Temperaturerniedrigung eintritt, welche jede oxydirende Wirkung der Salpetersäure verhindert und andererseits alle gebildete Verbindung so vollständig fällt, dafs das Filtrat weggegossen werden kann. Man wascht das Product mit Wasser, dann nach dem Trocknen mit Aether und krystallisirt endlich aus Weingeist wiederholt um.

1) 0,2685 Grm. im Vacuum getrocknet gaben 0,110 H_2O und 0,449 CO_2.

2) 0,2235 Grm. gaben 0,090 H_2O und 0,372 CO_2.

	Berechnet		Gefunden	
			1.	2.
C_9	108	45,2	45,6	45,4
H_9	9	3,7	4,5	4,5
N_2	42	17,6	—	—
O_5	80	33,5	—	—
	239	100,0.		

Dinitro-p-Acettoluid bildet lange blafsgelbe Krystallnadeln. Es ist in heifsem Alkohol viel leichter löslich, als in kaltem, Schmelzpunkt 190,5°.

2) *Dinitro-p-Toluidin* $C_7H_5(NH_2)_p(NO_2)_2$ bildet sich leicht, wenn man das Acetylderivat in Alkohol vertheilt, mit einer äquivalenten Menge festen Aetzkali's versetzt und kurze Zeit zum Kochen erhitzt. Man fällt mit Wasser und krystallisirt das Product aus Benzol und schliefslich aus siedendem Schwefelkohlenstoff um.

1. 0,2715 Grm. gaben 0,0955 H_2O und 0,429 CO_2.
2. 0,293 Grm. gaben 53 CC. feuchten Stickstoff bei 13,5° und 758,8 MM.

	Berechnet		Gefunden 1.	2.
C_7	84	42,6	43,1	—
H_7	7	3,6	3,9	—
N_3	42	21,3	—	22,1
O_4	64	32,5	—	—
	197	100,0.		

Dinitro-p-Toluidin krystallisirt in gelben Nadeln, die sich in kleinen Mengen unzersetzt sublimiren lassen. Es schmilzt bei 166° [nach F. Tiemann *), der denselben Körper durch Reduction von Trinitrotoluol mit Schwefelammonium erhielt, bei 168°]. Es ist in Alkohol, selbst siedendem, schwer löslich. In Benzol, namentlich in kochendem, ist es leichter löslich, in Aether ist es so gut wie unlöslich.

1. 7,8725 Grm. einer bei 18° gesättigten Lösung in CS_2 hinterliefsen 0,0260 Rückstand.
2. 8,7075 Grm. gaben eben so 0,0270 Rückstand. (Andere Darstellung.)

1000 Theile Schwefelkohlenstoff lösen bei 18°

1.	2.
3,3	3,1 Theile.

Nitrirt man nach dem von uns angegebenen Verfahren **) p-Acettoluid durch Lösen in Salpetersäure von 46° B., so bildet sich auch immer etwas von der Dinitroverbindung, und giebt man sich nicht die Mühe, erst reines Mononitro-p-Acettoluid darzustellen, sondern zersetzt ohne Weiteres das Product durch Kochen mit einer äquivalenten Menge Aetzkali in Alkohol gelöst, so enthält das durch Wasser gefällte Nitro-p-Toluidin stets Dinitrotoluidin beigemengt. Ein anderer Theil des Dinitrotoluidins bleibt aber in Lösung und scheidet sich aus derselben ab, sobald durch Eindampfen der Alkohol

*) Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1870, 219. Der daselbst 1870, 202 angegebene Schmelzpunkt 160° beruht auf einem Druckfehler.

**) Diese Annalen CLV, 23.

entfernt ist. Weil das Dinitrotoluidin in Alkohol bei weitem schwerer löslich ist, als das Mononitrotoluidin, läfst sich schon auf diesem Wege eine Trennung bewirken. Oder man erhitzt das Gemenge mit mäfsig starker Salzsäure zum Kochen und läfst erkalten. Alles Mononitrotoluidin, weil stärker basisch, bleibt in Lösung und fast alles Dinitrotoluidin bleibt ungelöst zurück.

Durch ein Gemenge von Zinn und Salzsäure wird das Dinitro-p-Toluidin nur langsam reducirt. Wie es scheint bildet sich hierbei keine Triaminbase, sondern Toluylendiamin.

Salpetrige Säure ist auf das in Alkohol oder in concentrirter Salpetersäure vertheilte Dinitrotoluidin ohne Wirkung bei gewöhnlicher Temperatur. Läfst man aber salpetrige Säure auf in absolutem Alkohol vertheiltes Dinitrotoluidin bei Siedehitze einwirken, so löst es sich und es bildet sich ein neuer Körper, vielleicht ein neues Dinitrotoluol.

3) *Orthonitro-Parabromtoluol* $C_6H_3(NO_2)_oBr_p.CH_3$ erhielten wir, als wir das nitrirte p-Toluidin in das Perbromid des Diazokörpers verwandelten und letzteres mit absolutem Alkohol zerlegten. Es wurde durch Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist gereinigt.

0,283 Grm. gaben 0,399 CO_2 und 0,084 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	38,9	38,4
H	2,8	3,2.

o-Nitro-p-Bromtoluol krystallisirt in feinen, schwach gelblich gefärbten Nadeln. Schmelzpunkt 33 bis 34°.

4) *Orthonitro-Parajodtoluol* $C_6H_3(NO_2)_oJ_p.CH_3$. — Das nitrirte p-Toluidin wurde in das schwefelsaure Diazosalz umgewandelt und letzteres mit wässerigem HJ zersetzt. Das sich hierbei ausscheidende Oel erstarrt nach einiger Zeit. Man prefst es ab und krystallisirt es wiederholt aus Alkohol um.

0,232 Grm. gaben 0,273 CO_2 und 0,047 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	31,9	32,0
H	2,2	2,2.

o-Nitro-p-Jodtoluol ist in kochendem Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in gelben flachen Nadeln. Es schmilzt bei 55 bis 56° und läfst sich nur schwer durch Wasserdampf übertreiben. In Schwefelkohlenstoff ist es äufserst leicht löslich.

III. Derivate des Metatoluidins.

Nachdem festgestellt war, dafs das gewöhnliche (Para-) Toluidin beim Nitriren ein Derivat liefert, in welchem die Nitrogruppe an der Orthostelle steht, war es interessant, die beiden übrigen Toluidine einer gleichen Behandlung zu unterwerfen.

1) *Orthonitro-Metaacettoluid* $C_6H_3(NO_2)_oN_mH(C_2H_3O).CH_3$. — Reines, wiederholt aus Wasser umkrystallisirtes Metaacettoluid wurde in kleinen Antheilen in gut abgekühlte Salpetersäure von 45° B. eingetragen, dann mit Schnee gefällt und das Product mehrmals aus Wasser, schliefslich aus Alkohol umkrystallisirt.

0,2945 Grm. gaben 0,602 CO_2 und 0,141 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	55,7	55,6
H	5,2	5,1.

o-Nitro-m-Acettoluid ist selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in mikroscopischen kleinen Nadeln, die bei 196 bis 197° schmelzen. In Alkohol ist es leichter löslich und krystallisirt daraus in citronengelben kleinen Nadeln. Erhitzt man den Körper mit einer genügenden Menge verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 und 3 Vol. H_2O), so löst er sich endlich vollkommen auf und Ammoniak fällt dann das

2) *Orthonitro-Metatoluidin*, $C_6H_3(NO_2)_o(NH_2)_m.CH_3$. — Man kann auch die Acetylverbindung durch Kochen mit Alkohol und der theoretischen Menge Aetzkali zerlegen und die freie Base durch Wasser ausfällen. Man reinigt die Base vollends durch Umkrystallisiren aus Wasser oder wässerigem Weingeist.

1) 0,233 Grm. gaben 0,1205 H_2O und 0,468 CO_2.

2) 0,210 Grm. gaben 33 CC. feuchten N bei 16,5° und 755,5 MM.

	Berechnet		Gefunden	
			1)	2)
C_7	84	55,2	54,6	—
H_8	8	5,2	5,6	—
N_2	28	18,4	—	18,3
O_2	32	21,2	—	—
	152	100,0.		

o-Nitro-m-Toluidin ist in kochendem Wasser sehr schwer löslich, und krystallisirt daraus in citrongelben kleinen Nadeln, die beim Trocknen eine filzige Masse bilden. In Alkohol ist es leicht löslich. Aus einer kochenden Lösung in verdünnter Salpetersäure krystallisirt die *freie* Base in langen, flachen, gelben, glänzenden Nadeln. Die basischen Eigenschaften des Körpers sind also nur sehr schwach. Schmelzpunkt 127 bis 128°.

Genau in der bereits mitgetheilten Weise *) haben wir diesen Körper durch Behandeln mit salpetriger Säure und Alkohol in ein Nitrotoluol verwandelt, welches sich als identisch mit *Orthonitrotoluol* erwies. Es zeigte denselben Siedepunkt wie dieses, erstarrte sehr leicht bei 0° und ging, mit Chromsäure oxydirt, in gewöhnliche (Ortho-)Nitrobenzoësäure über.

Demnach bildet sich auch beim Substituiren des Wasserstoffs im Metatoluidin ein *Ortho*derivat. Dieser Umstand ist

*) Diese Annalen CLV, 24.

für die Darstellung der Orthoderivate von grofser practischer Bedeutung. Da das rohe Toluidin ein Gemenge von Para- und Metatoluidin, in beiden Formen aber, wie wir sehen, identische Stellen substituirt werden, so bedarf es für die Darstellung der Orthoderivate nicht erst eines mühsamen Trennens der beiden Toluidinmodificationen.

3) *Metajodtoluol* $C_6H_4J_m.CH_3$. — Salpetersaures m-Toluidin wurde in das Diazoderivat übergeführt und letzteres mit Jodwasserstofflösung zersetzt. Es wurde durch Destillation mit Wasser übergetrieben und hierauf rectificirt.

0,337 Grm. gaben 0,360 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	58,2	57,7.

Metajodtoluol ist eine farblose Flüssigkeit, die constant und unzersetzt bei 204° siedet. Spec. Gewicht = 1,697 bei 20°. Erstarrt nicht bei — 14°. Ein Gemisch von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure führt selbst bei mehrtägigem Kochen das m-Jodtoluol in keine Säure über. Der gröfste Theil des letzteren verbrennt einfach zu Kohlensäure und Wasser.

4) *Nitrirtes Metajodtoluol* $C_6H_3(NO_2)J_m.CH_3$ erhält man durch Eintragen von m-Jodtoluol in rauchende Salpetersäure. Auf Wasserzusatz fällt dann ein bald erstarrendes Oel heraus, das man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt.

0,316 Grm. gaben 0,277 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	48,2	47,3.

Nitrirtes m-Jodtoluol bildet kleine mikroscopische Nadeln, die bei 103 bis 104° schmelzen und in kochendem Alkohol ziemlich leicht löslich sind.

IV. Derivate des Orthotoluidins.

1) *Metanitro-Orthoacettoluid* $C_7H_6(NO_2)_m . NH(C_2H_3O_2)$ stellten wir aus o-Acettoluid genau so dar, wie die analoge Metaverbindung. Gereinigt wurde der Körper durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol. In kochendem Alkohol ist er leicht löslich, aber schwer in kaltem. Er krystallisirt aus Alkohol in kleinen rhombischen Würfeln. In kochendem Wasser ist er sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in kleinen Nädelchen oder kurzen dicken Säulen. Schmelzpunkt 101 bis 102°. Durch Kochen mit Alkohol und der äquivalenten Menge Aetzkali liefert er

2) *Metanitro-Orthotoluidin*, $C_7H_6(NO_2)_m . (NH_2)_.$ — Zur Reinigung wurde die mit Wasser ausgefällte Base in mäfsig starker Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt. Dieses Verfahren wurde wiederholt und die Base endlich aus Wasser umkrystallisirt.

0,271 Grm. gaben 0,550 CO_2 und 0,135 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	55,2	55,3
H	5,3	5,5.

m-Nitro-o-Toluidin bildet lange, feine, safrangelbe Nadeln und ist in kochendem Wasser schwer löslich. Es löst sich leicht in Säuren und wird aus der Lösung durch Ammoniak gefällt. Seine Salze sind sehr wenig beständig. Schmelzpunkt 133 bis 134°.

Zur Bestimmung des Ortes der Nitrogruppe in der Base wurde dieselbe in bekannter Weise mit Wasser und salpetriger Säure behandelt, und dadurch ein Nitrotoluol erhalten, das vom ersten bis zum letzten Tropfen beim Siedepunkte des *Metanitro-Toluols* überging, und ganz wie dieses bei einer Temperatur von — 20° flüssig blieb. Das daraus gewonnene *Toluidin* war flüssig, wie Metatoluidin, nur zeigte das damit bereitete Acetylderivat nicht den constanten Schmelzpunkt

des m-Acettoluids. Die kleine Menge Substanz, über die wir überhaupt verfügten, gestattete nicht, die Ursache der störenden Beimengung zu entdecken.

Das Resultat unserer Beobachtungen läfst sich in dem folgenden Satz zusammenfassen : *Substituirt man Wasserstoff im Acetylderivat des Para- oder Metatoluidins, so wird der Wasserstoff der Orthostelle ersetzt, substituirt man aber im Orthotoluidin, so findet die Vertretung an der Metastelle statt.* Diese Thatsache erinnert vollständig an die wichtigen, von Hübner in der Benzoësäurereihe entdeckten Thatsachen. Hübner zeigte, dafs beim Nitriren von Para- oder Metachlorbenzoësäure die Nitrogruppe an die Orthostelle geht, dafs aber beim Nitriren von Orthochlor- (oder Brom-)Benzoësäure *zwei* isomere Säuren entstehen, welche beide die Nitrogruppe an der Metastelle enthalten. Danach wäre es wahrscheinlich, dafs Orthotoluidin beim Nitriren ebenfalls zwei isomere Nitroderivate liefern müfste, und in der That scheint die Reaction auch so zu verlaufen. Zur völligen Entscheidung dieser Fragen gehören aber gröfsere Quantitäten des nur äufserst mühsam zu beschaffenden Materials, als uns zu Gebote standen.

3) *Orthojodtoluol*, $C_6H_4J_6.CH_3$, wurde in bereits angeführter Weise aus Orthotoluidin bereitet.

0,3062 Grm. gaben 0,437 CO_2 und 0,100 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	38,6	38,8
H_7	7	3,2	3,6
J	126,5	58,2	—
	217,5	100,0.	

Orthojodtoluol ist eine farblose Flüssigkeit von 1,698 spec. Gewicht bei 20°, die genau bei derselben Temperatur (204°) siedet, wie Metajodtoluol. Auch das specifische Gewicht ist dasselbe und merkwürdigerweise wird es durch

ein Gemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure, die mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt ist, ebenfalls nicht in eine Säure übergeführt, während doch Orthochlor- oder -Bromtoluol leicht in substituirte Benzoësäuren umgewandelt werden.

Durch Lösen in rauchender Salpetersäure und Fällen mit Schnee liefert o-Jodtoluol ein bald erstarrendes Oel, aus welchem nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol ein bei 108 bis 109° schmelzender und in kleinen Nadeln krystallisirender Körper erhalten wurde, wahrscheinlich ein Nitrojodtoluol.

V. Isomere Toluylendiamine.

Durch die bisherigen Versuche ist die Existenz von mindestens vier isomeren *Nitrotoluidinen* nachgewiesen. Von diesen entsteht eins durch partielle Reduction des Dinitrotoluols, die drei anderen durch Nitrirung der drei isomeren Toluidine.

1) *Parameta-Toluylendiamin*, p-m-$C_7H_6(NH_2)_2$. — Diefs ist die bisher bekannte Form des Toluylendiamins, welche von Hofmann *) zuerst genauer untersucht ist und durch Reduction des Dinitrotoluols entsteht. Nach Hofmann's Angaben schmilzt es bei 99° und siedet gegen 280°. Um weitere Anhaltspunkte zum Vergleichen der isomeren Formen zu haben, analysirten wir das

schwefelsaure Salz, $C_7H_6(NH_2)_2 . H_2SO_4 + 2H_2O$. — Dasselbe krystallisirt aus Wasser in langen, prismatischen, glasglänzenden Krystallen, die sich leicht röthen. Es wird aus seiner wässerigen Lösung durch Alkohol in Krystallen gefällt.

1) 0,4332 Grm. verloren nichts über Schwefelsäure, aber bei 130° 0,0598 H_2O und gaben 0,3971 $BaSO_4$.

*) Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1861, 512.

2) 31,9383 Grm. einer bei 19,5° gesättigten Lösung gaben 1,787 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
SO_3	36,4	36,5
$2\,H_2O$	14,1	13,8.

100 Theile H_2O lösen bei 19,5° 5,58 Theile Salz. Das Krystallwasser entweicht nicht über Schwefelsäure.

Beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure liefert dieses Toluylendiamin keinen chinonartigen Körper.

2) *Paraortho-Toluylendiamin*, p-o-$C_7H_6(NH_2)_2$. — Wird durch Reduction des nitrirten p-Toluidins mit Zinn und Salzsäure erhalten. Die durch Schwefelwasserstoff entzinnte Lösung wird zur Trockne verdunstet, der trockene Rückstand mit pulverisirtem Aetzkalk innig gemengt und im Verbrennungsrohre geglüht. Man erhitzt zunächst nur sehr schwach, um das meiste Wasser auszutreiben, und dann stärker, so dafs die Base überdestillirt. Ein zu starkes Erhitzen schadet nur, in so fern die dann übergehende Base mehr oder weniger braun gefärbt ist.

Das freie p-o-Toluylendiamin bildet, durch Destillation erhalten, blendend weifse Schuppen, schmilzt bei 88,5° und destillirt constant und unzersetzt bei 265°. Die Base ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, noch viel leichter in siedendem, so dafs eine heifse Lösung beim Erkalten meist zum Brei erstarrt. Die wässerige Lösung der Base ist sehr wenig beständig und färbt sich an der Luft schon nach mehreren Stunden schwarz. Die völlig trockene Base ist beständiger. — Das *salzsaure* Salz krystallisirt in langen Nadeln, die in Wasser äufserst leicht löslich sind.

Das *schwefelsaure Salz*, $C_7H_6(NH_2)_2 . H_2SO_4 + 1^1/_2\,H_2O$, wurde durch Zerlegen des trockenen Salzes mit concentrirter Schwefelsäure und Umkrystallisiren aus Wasser bereitet. Da es aber röthlich gefärbt war, wurde es in Wasser gelöst

und mit Alkohol gefällt. So bereitet stellt es prächtige, blendend weifse, perlmutterglänzende Schuppen dar.

1) 0,2627 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,0167 H_2O und dann bei 150° noch 0,0096 H_2O und gaben 0,2469 $BaSO_4$.

2) 23,411 Grm. einer bei 19,5° gesättigten Lösung gaben 2,108 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
1 H_2O	7,3	6,4
$^1/_2$ H_2O	3,6	3,6
SO_3	36,4	35,9.

100 Theile H_2O lösen bei 19,5° 9,29 Theile Salz.

Die freie Base sowie deren Salze oxydiren sich an der Luft weit leichter, als das p-m-Toluylendiamin und dessen Salze. So war die wässerige Lösung des schwefelsauren Salzes tief himbeerroth geworden, was möglicherweise auf die Bestimmung der Löslichkeit des Salzes nicht ohne einigen Einflufs geblieben sein kann.

3) *Metaortho-Toluylendiamin*, m-o-$C_7H_6(NH_2)_2$. — Das nitrirte Metatoluidin wird von dem Gemenge von Zinn und Salzsäure sehr lebhaft angegriffen. Man übergiefst dasselbe mit concentrirter Salzsäure und giebt nach und nach das Zinn (etwa die doppelte Menge) hinzu. Die heifs filtrirte Lösung setzte beim Erkalten glänzende blafsgelbe Tafeln und Blätter ab. Dieselben erwiesen sich als *Zinnchlorürdoppelsalz des m-o-Toluylendiamins*, $C_7H_6(NH_2)_2 . 2HCl . SnCl_2$. Die Krystalle waren wasserfrei.

1,298 Grm. gaben 0,6805 SnO_2 und 1,9175 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Sn	41,2	41,2
Cl	37,2	36,5.

Das Zinndoppelsalz wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das trockene salzsaure Salz mit Aetzkalk destillirt. Das freie *m-o-Toluylendiamin* ist farblos, krystallisirt, schmilzt gegen 80° und siedet constant und unzersetzt bei 270°. Die freie Base ist an der Luft noch unbeständiger, als das p-o-

Toluylendiamin, und färbt sich, selbst im trockenen Zustande, sehr bald dunkelblau, weshalb auch der Schmelzpunkt sich nicht immer scharf bestimmen läfst.

Das *schwefelsaure Salz*, $C_7H_6(NH_2)_2 . H_2SO_4$, ist wasserfrei und pulverig. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, leichter in heifsem, doch scheidet die heifse Lösung beim Erkalten nichts aus. Durch Alkohol wird das Salz aus der wässerigen Lösung pulverig gefällt.

1) 0,419 Grm. des mit Alkohol gefällten Salzes gaben 0,446 $BaSO_4$.
2) 16,166 Grm. einer bei 11,5° gesättigten Lösung gaben 0,142 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
SO_3	36,4	36,5.

100 Theile H_2O lösen bei 11,5° 0,84 Theile Salz.

Wir lassen zu besserer Uebersicht eine Zusammenstellung der isomeren *Toluylendiamine* folgen :

	Para-Meta	Para-Ortho	Meta-Ortho
Schmelzpunkt . . .	99°	88,5°	80°
Siedepunkt	280°	265°	270°
Das H_2SO_4-Salz bildet . . .	lange Prismen	Schuppen	ein Pulver
Das H_2SO_4-Salz enthält . .	2 H_2O	$1^1/_2$ H_2O	—
100 Th. H_2O lösen . . .	5,58 Th. (b. 19,5°)	9,29 (bei 19,5°)	0,84 (bei 11,5°)

St. Petersburg, März 1871.

Ueber eine neue Basis aus dem Fleischextract;

von Dr. *H. Weidel.*

I.

Durch seine classische Untersuchung der Bestandtheile des Muskelfleisches wurde v. Liebig auf die Herstellung

eines Extracts aus der Fleischflüssigkeit geführt, welches sich nachgerade unter unseren Nahrungsmitteln vollständig eingebürgert hat.

War ein solches Extract auch schon viel früher von Proust und Parmentier vorgeschlagen und empfohlen, so ist es doch v. Liebig's hervorragendes Verdienst, nicht nur seine Herstellung im Grofsen ermöglicht, sondern auch zu umfassenden Untersuchungen über seinen Werth und seine Wirkungsweise Veranlassung gegeben zu haben.

Es ist meine Absicht nicht, alle die bisher vorgetragenen Ansichten über die Function des Fleischextracts zu resumiren, welches man schliefslich nach theoretischen Gründen und directen Nährversuchen zu jenen Substanzen zählen zu müssen scheint, für die man, um sie von den eigentlichen Nahrungsmitteln zu unterscheiden, den Namen „Genufsmittel" zu gebrauchen gewohnt ist, Substanzen, welche durch ihre Gegenwart die Umbildung und Assimilation anderer Nahrungsmittel veranlassen, fördern und beschleunigen, „die Arbeit ersparende und in gewissem Sinne Kraft erhöhende Nährstoffe sind" (v. Liebig); „die nicht wirkliche Kraft geben, sondern höchstens das Gefühl der Kraft durch eine eigenthümliche Wirkung auf das Nervensystem" (Voit).

Als es sich darum handelte, die Wirkung des Fleischextracts als Genufsmittel auf bestimmte darin vorhandene Verbindungen zurückzuführen, war es sehr natürlich und gewifs das Nächste, dem Kreatin und Kreatinin einen Haupttheil dieser Wirkung zuzuschreiben.

Wenn indessen, wie dem entgegen besonders Voit behauptet, die Wirkungen des Fleischextracts nicht von diesen Verbindungen herstammen sollten, seine Wirkungen selbst jedoch als zweifellos betrachtet werden dürfen, so mufste man entweder mit den anderen bisher bekannten Bestandtheilen sie zu erklären suchen, oder wenn, da man von keinem der-

selben eine ungewöhnliche Wirkung auf den Organismus kennt, das nicht anging, durch eine erneuerte Untersuchung des Extracts die Substanz aufzufinden trachten, mittelst welcher man die Zweifel in dieser wichtigen Frage lösen könnte.

Eine solche Untersuchung schien schon darum nicht ohne einige Aussicht auf Erfolg, weil es ja sein konnte, dafs man bisher noch manche Substanzen nur darum übersehen hatte, weil zu kleine Mengen Materials zur Verfügung standen.

Durch die Käuflichkeit des Extracts ist man der lästigen und abschreckenden Vorarbeit überhoben, grofse Massen von Fleisch selbst ausziehen zu müssen und kann die Operation dadurch abkürzen.

Die im Folgenden mitzutheilenden Resultate einer solchen Untersuchung, die ich auf Veranlassung von Prof. Hlasiwetz und mit seiner freundlichen Unterstützung ausgeführt habe, werden darthun, dafs die Vermuthung, es fehle in unseren Kenntnissen von den Bestandtheilen des Fleischextracts noch irgend ein ganz wesentlicher, nicht unbegründet war.

Es ist gelungen, denselben aufzufinden und seine Zusammensetzung berechtigte zu der Vermuthung, dafs er auch der Träger wenigstens eines Theils der Wirkungen sei, die man von dem Fleischextract kennt.

Directe physiologische Versuche, die Herr Hofrath Brücke zu veranlassen so gefällig war und für die ich ihm zu gröfstem Danke verpflichtet bin, sind indessen noch nicht so abgeschlossen, dafs diese Vermuthung zur völligen Gewifsheit geworden wäre.

Ich werde am Schlusse dieser Abhandlung die betreffenden Beobachtungen mittheilen.

Die angestellten Vorversuche übergehend beginne ich denn gleich damit, eine verläfsliche Vorschrift anzuführen,

diesen neuen Körper, für den ich den Namen *Carnin* vorschlage, aus dem Fleischextract zu gewinnen.

Das verwendete Extract war ächtes amerikanisches und von einer renommirten hiesigen Firma bezogen.

Als Herr v. Liebig Kenntnifs von meinen Versuchen erhielt, hatte er die Güte, mir noch eine ansehnliche Menge Extract zur Verfügung zu stellen, und ich bin auch ihm dadurch den wärmsten Dank schuldig geworden.

Die Lösung des Fleischextracts in etwa 6 bis 7 Theilen warmen Wassers, wird zunächst mit concentrirtem Barytwasser vorsichtig ausgefällt, so dafs man einen Ueberschufs hinzuzubringen vermeidet. Entsteht nach kleinen abfiltrirten Proben kein Niederschlag mehr, so trennt man durch ein leinenes Tuch von der Flüssigkeit, die man hierauf mit basisch-essigsaurem Bleioxyd nach dem Abkühlen völlig ausfällt.

Der Niederschlag, der nun entsteht, ist von lichtbrauner Farbe und enthält neben anderen Bestandtheilen fast die ganze Menge des vorhandenen Carnins in der Form einer Bleiverbindung, welche sich glücklicherweise durch ihre Löslichkeit in siedendem Wasser von den anderen mitgefallenen Bleiverbindungen unterscheidet. Nur eine gewisse Menge Chlorblei geht mit in die Lösung, wenn man diesen Niederschlag, nachdem er abfiltrirt und zwischen Leinwand in einer Schraubenpresse ausgeprefst wurde, wieder mit viel Wasser zu einem Schlamm zerreibt und diesen in einem grofsen emaillirten eisernen Topf zum Kochen erhitzt.

Man filtrirt die Flüssigkeit ab und kocht den Rückstand noch mehrere Male aus.

Das beim Abkühlen schon sich trübende Filtrat wird nun wieder bis zum Sieden erhitzt und mit einem starken Strom Schwefelwasserstoff behandelt. Man trennt vom gebildeten

Schwefelblei und dampft die nunmehr schon sehr entfärbte Flüssigkeit bis auf ein kleines Volum ein.

Manchmal scheidet sich nun bei einigem Stehen schon ein Theil des Carnins in der Form eines krümlichen, noch sehr gefärbten Krystallschlammes aus.

Diefs scheint von der im Extract vorhandenen wechselnden Kochsalzmenge und der dadurch mehr oder minder grofsen Menge von Salzsäure abzuhängen, die nach diesen Operationen mit in die Flüssigkeit gelangen mufs, in der sich das Carnin befindet.

War eine solche Ausscheidung erfolgt, so trennt man sie und versetzt die übrige Flüssigkeit mit einer ziemlich concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, wodurch ein sehr voluminöser Niederschlag fällt, der aus Chlorsilber und der Silberverbindung des Carnins besteht. Man filtrirt wieder, wascht ihn mit kaltem Wasser aus, rührt ihn nochmals zu einem Brei an und behandelt ihn mit Aetzammoniak, dem man ein gleiches Volum Wasser zugesetzt hat. Das Chlorsilber geht in Lösung, und man behält die in Ammoniak fast unlösliche Silberverbindung des Carnins zurück, die endlich nach dem Auswaschen wieder unter fast siedendem Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

Die vom Schwefelsilber getrennte Flüssigkeit giebt nun beim Eindampfen wieder eine krümliche krystallinische Ausscheidung von Rohcarnin, welches zum Schlufs mit Thierkohle entfärbt wird.

Diese letzte Reinigung schmälert ein wenig die Ausbeute, weil die Kohle aufser dem Färbenden auch etwas Carnin zurückhält. Indessen entfärbt es sich leicht, und aus der fast wasserhellen Flüssigkeit scheidet es sich bald beim Auskühlen in kreideweisen Drusen und krümlichen Gruppen äufserst kleiner, mikroscopischer, unregelmäfsig begrenzter Krystalle aus.

Nach der Menge des erhaltenen Rohproducts kann man den Gehalt des Fleischextracts an Carnin auf circa ein Procent schätzen. Das Carnin ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in siedendem leicht und völlig, und fällt beim Auskühlen schnell wieder heraus; selbst aus sehr verdünnten Lösungen kann es nicht in gröfseren Krystallen erhalten werden. Die Krystalle sind fast immer zu Drusen oder Klümpchen verwachsen und erscheinen nach dem Trocknen als glanzlose, kreidig lockere Massen.

Alkohol und Aether lösen es nicht auf. Die lufttrockene Substanz verliert bei 100° noch Wasser.

Der Geschmack ist anfänglich kaum wahrzunehmen, hinterher jedoch, besonders wenn man ihn in einer Lösung versucht, entschieden bitterlich.

Die Reaction ist völlig neutral. Eine Carninlösung wird von neutralem essigsaurem Bleioxyd nicht verändert. Bleiessig giebt einen weifsen flockigen Niederschlag, der sich in heifsem Wasser völlig löst. War die Lösung des Carnins zuvor mit neutralem essigsaurem Bleioxyd versetzt, so bewirkt Bleiessig keine Fällung. Es wird in der Hitze zerstört. In einer Röhre erhitzt giebt es unter Hinterlassung einer aufgeblähten Kohle ein unbedeutendes Sublimat. Auf einem Platinblech bräunt es sich, entwickelt ein mit bläulicher Flamme brennendes Gas, und verbreitet einen Geruch eigenthümlicher Art, der indefs keineswegs der bekannte vieler stickstoffhaltiger Thierkörper ist, und hinterläfst eine schwer verbrennliche Kohle.

Die Analysen, die ich hier mittheile, beziehen sich auf Substanzen verschiedener Bereitungen, welche vorher anhaltend bei 100 und 110° getrocknet waren.

I. 0,3035 Grm. Substanz gaben 0,4776 Kohlensäure und 0,112 Wasser.

II. 0,2848 Grm. Substanz gaben 0,4501 Kohlensäure und 0,1021 Wasser.

III. 0,2169 Grm. Substanz gaben 0,3421 Kohlensäure und 0,0774 Wasser.

IV. 0,2083 Grm. Substanz gaben 52,4 CC. Stickstoff bei 17,1° C. und 746 MM.

V. 0,2079 Grm. Substanz gaben 52,9 CC. Stickstoff bei 17,9° C. und 746,6 MM.

VI. 0,2105 Grm. Substanz gaben 54,2 CC. Stickstoff bei 17,1° C. und 745,9 MM.

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	42,89	43,01	42,96	—	—	—
H	4,08	4,00	3,99	—	—	—
N	—	—	—	28,64	28,62	28,68.

Hieraus berechnet sich die Formel $C_7H_8N_4O_3$; sie verlangt

	berechnet	gefunden im Mittel
C	42,80	42,95
H	4,00	4,02
N	28,56	28,64.

Die lufttrockene Substanz verlangt die Formel $C_7H_8N_4O_3 + H_2O$, wie die Krystallwasserbestimmungen zeigen.

I. 0,3127 Grm. Substanz verloren bei 110° 0,0279 Wasser.

II. 0,2277 Grm. Substanz verloren bei 110° 0,0198 Wasser.

In 100 Theilen :

	I.	II.	$C_7H_8N_4O_3 + H_2O$
H_2O	8,92	8,69	8,41.

Diese Formel unterscheidet sich von der des Theobromins ($C_7H_8N_4O_2$) nur durch den Mehrgehalt eines Atoms Sauerstoff.

Salzsaures Carnin. — Bereitet man eine Lösung von Carnin in warmer starker Salzsäure, so liefert diese beim Auskühlen bald hübsche glasglänzende Nadeln der salzsauren Verbindung, die das Eigenthümliche hat, dafs sie, wenn man sie, nachdem sie von der Lauge befreit ist, wieder löst, nicht sofort in den früheren Nadeln erscheint, sondern eine schlam-

mige Ausscheidung giebt, die erst beim längeren Stehen sich wieder in die früheren Nadeln vollständig verwandelt.

Die Lösung des Carnins in starker Salzsäure, gekocht, färbt sich bald immer intensiver braun und wird endlich unter Ausscheidung dunkelbrauner Flocken ganz zersetzt.

Das salzsaure Carnin ist wasserfrei; die Chlorbestimmungen gaben :

I. 0,2926 Grm. Substanz gaben 0,1853 Chlorsilber.

II. 0,3210 Grm. Substanz gaben 0,1985 Chlorsilber.

In 100 Theilen :

	I.	II.	$C_7H_8N_4O_3 + HCl$
Cl	15,34	15,30	15,26.

Salzsaures Carnin-Platinchlorid erscheint als ein feines sandiges goldgelbes Krystallpulver, welches sich beim Stehen einer mit Platinchlorid versetzten Lösung des salzsauren Carnins allmälig ausscheidet. Die Analyse ergab :

0,281 Grm. Substanz gaben 0,0982 Platin.

In 100 Theilen :

		$C_7H_8N_4O_3 + HCl + PtCl_4$
Pt	34,74	34,51.

Carnin-Silberverbindung. — Salpetersaures Silberoxyd fällt eine Carninlösung flockig weifs. Der Niederschlag löst sich weder in Salpetersäure noch in Ammoniak bemerklich auf. Nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° wurde für die ziemlich lichtbeständige Verbindung gefunden :

0,3417 Grm. Substanz gaben 0,2682 Kohlensäure und 0,0532 Wasser.

0,3255 Grm. Substanz gaben 46,4 CC. Stickstoff bei 17,1° C. und 741,9 MM.

0,3484 Grm. Substanz gaben 0,1470 Silber.

In 100 Theilen :

		$2(C_7H_7AgN_4O_3) + AgNO_3$
C	21,39	21,65
H	1,72	1,80
N	16,19	16,23
Ag	42,19	41,82.

Die Formel dieser Verbindung ist etwas verschieden von der Silberverbindung des Sarkins *) und des Theobromins **).

$C_5H_4N_4O + AgNO_3$ (Sarkinverbindung).

$C_7H_7AgN_4O_2$ (Theobrominverbindung).

$2(C_7H_7AgN_4O_2) + AgNO_3$ (Carninverbindung).

Beim Erhitzen des Carnins mit concentrirter Jodwasserstoffsäure bräunt sich diese zwar von ausgeschiedenem Jod; allein die beim Auskühlen bald erscheinenden nadelförmigen Krystalle zeigten nach passender Reinigung einen Jodgehalt, welcher schliefsen liefs, dafs das Salz noch dem Carnin und nicht dem sauerstoffärmeren Theobromin, welches durch die Reduction hätte entstehen können, zugehört.

Mit concentrirtem Barytwasser kann man das Carnin stundenlang kochen, ohne dafs sich die Flüssigkeit erheblich trübt, oder Ammoniak (Methylamin und dgl.) entwickelt wird. Nach dem Entfernen des Baryts durch Kohlensäure erhält man die ganze angewandte Carninmenge wieder.

Charakteristische Zersetzungen erfährt das Carnin jedoch bei der Behandlung desselben mit Chlor oder Brom, und mit Salpetersäure.

Fügt man zu einer nicht zu verdünnten heifsen Lösung des Carnins gesättigtes Bromwasser, so tritt bald eine kleine Gasentwickelung ein, während die Farbe des Broms verschwindet. Hat man zuletzt einen kleinen Ueberschufs von diesem hinzugebracht und concentrirt das Ganze auf dem Wasserbade, so beginnt bald nach dem Auskühlen die Bildung von farblosen glänzenden nadelförmigen Krystallen der Bromwasserstoffverbindung eines zweiten Körpers, der sich aus der concentrirten Lösung derselben sofort als blendend

*) Strecker, diese Annalen CVIII, 135.

**) Daselbst CXVIII, 170.

weifses Krystallmehl ausscheidet, wenn man sie vorsichtig mit verdünnter Aetzlauge neutralisirt.

Ein Ueberschufs des Alkali's löst die Verbindung wieder auf, die sich mit kaltem Wasser ohne grofsen Verlust waschen läfst, und deren Eigenschaften schon darauf hinwiesen, dafs sie das Sarkin Strecker's sei; eine Vermuthung, die auch die Analyse vollständig bestätigte.

0,2909 Grm. Substanz gaben 0,4688 Kohlensäure und 0,0786 Wasser.

0,2200 Grm. Substanz gaben 79,5 CC. Stickstoff bei 18,2° C. und 748,3 MM.

In 100 Theilen :

		$C_5H_4N_4O$ (Sarkin)
C	43,98	44,18
H	3,00	2,89
N	41,08	41,18.

Eben so zeigte auch die Analyse des vorhin erwähnten bromwasserstoffsauren Salzes die Identität mit der Bromwasserstoffverbindung des Sarkins.

0,2965 Grm. Substanz gaben 0,3003 Kohlensäure und 0,0676 Wasser.

0,2974 Grm. Substanz gaben 0,2538 Bromsilber.

In 100 Theilen :

		$C_5H_4N_4O + HBr$
C	27,62	27,64
H	2,50	2,30
Br	36,34	36,68.

Nur darin fand sich eine Differenz mit den von Strecker beschriebenen Eigenschaften des Sarkins, dafs mein Präparat von neutralem essigsaurem Bleioxyd nicht, wohl aber von basischem weifs, voluminös gefällt wurde, während das Sarkin auch durch Bleiessig nicht fällbar sein soll (Strecker).

Es ist jedoch bemerkenswerth, dafs diese Fällung nicht eintrat, wenn die Flüssigkeit zuvor neutrales essigsaures Bleioxyd enthielt; die Fällung durch das basische Salz löst sich in Bleizuckerlösung auf.

Der Angabe Strecker's widerspricht auch, dafs Städeler*) aus den basischen Bleiniederschlägen, die er aus den Auszügen des Fleisches, der Leber, Milz, der Drüsen und des Hirns erhielt, Sarkin gewinnen konnte.

Erhitzt man Carnin mit Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration, so lange bis die erste ziemlich heftige Einwirkung vorüber ist, so erhält man aus der auskühlenden, etwas verdünnten Flüssigkeit ziemlich grofse wohl ausgebildete Krystalle, die beim Liegen an der Luft opak wurden; ein für salpetersaures Sarkin, nach Strecker's Angaben, charakteristisches Verhalten.

In der That bewies auch die Analyse sofort, dafs die Verbindung diese Zusammensetzung habe.

Es wurden für die bei 100° getrocknete Substanz gefunden :

0,2979 Grm. Substanz gaben 0,3237 Kohlensäure und 0,0711 Wasser.

0,2092 Grm. Substanz gaben 64,4 CC. Stickstoff bei 17,8° C. und 754,9 MM.

In 100 Theilen :

		$C_5H_4N_4O + NHO_3$
C	29,65	30,15
H	2,66	2,51
N	35,34	35,17.

In den Mutterlaugen fand sich etwas Oxalsäure und kleine Mengen eines undeutlich krystallinischen gelben Körpers.

Die Ueberführung des Carnins in Sarkin schien für seine Zusammensetzung so bezeichnend, dafs auf weitere Versuche, es umzuwandeln, nicht noch gröfsere Mengen des kostbaren Materials verwendet wurden.

Empirisch genommen unterscheidet sich Carnin vom Sarkin durch den Betrag von $C_2H_4O_2$, Essigsäure.

---

*) Diese Annalen CXVI, 102.

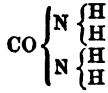
$C_7H_8N_4O_3$ Carnin
$C_5H_4N_4O$ Sarkin

Diff. C_2H_4 O_2.

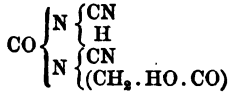
Es ist indefs nach dem Vorausgehenden klar, dafs das Carnin nicht etwa die essigsaure Verbindung des Sarkins sein kann; denn dem widerspricht seine Fähigkeit Salze zu bilden und seine Beständigkeit bei der Behandlung mit Barytwasser.

Vielmehr hat man im Carnin ein neues Glied der nachgerade schon so zahlreichen Reihe von Verbindungen, die im Zusammenhange mit der Harnsäure und dem Harnstoffe stehen, und in letzter Linie auf den Harnstoff zurückbezogen werden können.

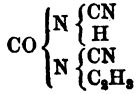
G. Hüfner *) hat zuletzt folgende Zusammenstellung gegeben :



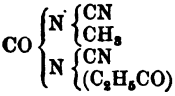
Harnstoff



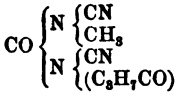
Harnsäure



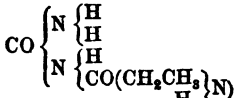
Sarkin.



Theobromin

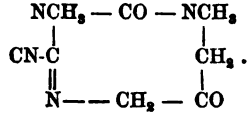


Caffeïn



Kreatin.

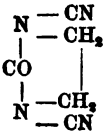
Mit denselben Atomgruppen, nur in anderer Zusammenstellung, construiren in ihrer letzten Publication über das Caffeïdin **) Rosengarten und Strecker das Caffeïn in folgender Weise :



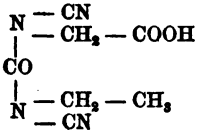
*) Journal für praktische Chemie [2] III, 1.

**) Diese Annalen CLVII, 6.

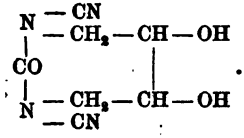
Man könnte auf für das Sarkin annehmen :



und dem entsprechend wäre das Carnin :



oder



Wie dem auch sei, die Umsetzung des Carnins in Sarkin durch Brom erfolgt, scheint es, nach der Gleichung :

$$C_7H_8N_4O_2 + 2\,Br = C_5H_4N_4O\,.\,HBr + CH_2Br + CO_2.$$

Auf die mögliche Bildung von Monobromessigsäure wurde Rücksicht genommen. In dem ätherischen Auszug der mit Bromwasser behandelten Flüssigkeit war sie indefs nicht nachweisbar.

Sarkin giebt, wie ich gefunden habe, eine Farbenreaction, die etwas Charakteristisches hat, und die, unter Umständen, zu seiner Erkennung mit benutzt werden könnte.

Erwärmt man kleine Mengen von Sarkin mit frischem Chlorwasser und einer Spur Salpetersäure, so lange bis die schwache Gasentwickelung, die sich einstellt, aufgehört hat, verdampft dann vorsichtig auf dem Wasserbade zur Trockne, und setzt den weifsen Rückstand unter einer Glocke einer Ammoniakatmosphäre aus, so färbt sich derselbe in kurzer Zeit dunkelrosenroth.

Ich hatte dieselbe Reaction zuerst beim Carnin beobachtet.

Es ist klar, dafs sie indefs bei diesem auf Rechnung des Sarkins kommt, welches sich bei dieser Behandlung zuerst bildet.

II.

Eine genaue Scheidung der aufser dem Carnin im Fleischextract noch vorhandenen Bestandtheile ist nicht ganz leicht.

Da ich indessen dem schon Bekannten wenig Neues hinzuzufügen habe, so will ich hierüber möglichst kurz sein.

Der erste in der Lösung des Fleischextracts mit Barytwasser erzeugte Niederschlag ist hauptsächlich phosphorsaurer Baryt und wenig schwefelsaurer.

Der in siedendem Wasser ungelöst gebliebene Theil des Bleiniederschlages enthält den Inosit, kleine Mengen von Milchsäure, etwas *Bernsteinsäure*, die bisher noch nicht gefunden war, und hauptsächlich eine amorphe extractartige Substanz, davon ein Theil sich in Alkohol löst, der andere unlöslich ist. Ich habe vergeblich versucht sie in reine Präparate zu verwandeln, und besonders aus ihnen Inosinsäure zu gewinnen.

Dampft man das Filtrat vom ursprünglichen Bleiniederschlag etwas ein, so fällt noch eine krystallinische Bleiverbindung heraus, die mit Schwefelwasserstoff zersetzt fast nur Milchsäure liefert.

Entbleit man endlich die vom milchsauren Blei abfiltrirte Flüssigkeit und dampft bis zum dünnen Syrup ein, so erhält man beim Stehen das Kreatin mit kleinen Mengen Kreatinin als feinen Krystallschlamm, den man von der dicken Mutterlauge nur mittelst der Bunsen'schen Pumpe befreien kann.

Diese Mutterlaugen verdanken ihre dickliche Consistenz leimartigen und dextrinartigen Substanzen, welche bekanntlich, was die Menge angeht, die Hauptbestandtheile des Extractes sind.

Sarkin konnte ich in irgend erheblicher Menge nicht auffinden. Ich mufs es dahingestellt sein lassen, ob es als solches im Extract nicht immer vorkommt, oder ob das bis-

her gefundene aus einer Zersetzung des Carnins hervorgegangen war.

III.

Was schliefslich die physiologischen Wirkungen des Carnins angeht, so sind die darauf bezüglichen Versuche noch nicht zahlreich genug, um aus ihnen die letzten Schlüsse zu ziehen.

Es scheint, dafs es, wie bei allen den schwach irritirenden Mitteln von alkaloïdartigem Character, als deren Repräsentant das Caffeïn gelten kann, sehr von der individuellen Disposition und Empfänglichkeit abhängt, ob sich Wirkungen überhaupt einstellen und welchen Verlauf sie nehmen.

Was Herr Hofrath Brücke darüber bis jetzt zu ermitteln in der Lage war, hat er in einem Briefe an Prof. Hlasiwetz mitgetheilt, den zu veröffentlichen mir gütigst gestattet wurde.

„Nachdem einige Vorversuche an Thieren gezeigt hatten, dafs das Carnin keine heftig wirkende Substanz sei, nahm ich fünf Centigramme ohne jede Wirkung. Am folgenden Tage nahm ich ein Decigramm ohne eine andere Wirkung, als eine vorübergehende Steigerung der Pulsfrequenz, die übrigens auch andere Ursachen haben konnte, da es mir nicht möglich wurde, mich während der Versuchszeit ruhig zu verhalten. Nun nahmen die Herrn E.... und F..... jeder einen Decigramm, aber mit entgegengesetztem Erfolge, indem bei dem einen (E....) nur eine geringe Beschleunigung, bei dem anderen (F....) nur eine geringe Verlangsamung des Pulses eintrat.

„Zwei Tage später nahm Herr F..... zwei Decigramme. Hierauf stieg die Pulsfrequenz schnell, so dafs sie sich binnen 10 Minuten von 78 auf 90 Schläge hob, dann sank sie wieder und zwar unter die Norm, so dafs 25 Minuten später nur 70 Schläge in der Minute gezählt wurden, dann stieg

sie bis 78, fiel wieder um wieder zu steigen und 50 Minuten nach Beginn des Versuchs wieder die Zahl von 87 Schlägen in der Minute zu erreichen; dann fiel sie wieder und betrug 20 Minuten später nur 72, dann hob sie sich binnen 10 Minuten bis zur Norm und hielt sich von hier an zwischen den Zahlen 76 und 78.

Die starken Schwankungen hatten also zusammen einen Zeitraum von 1 Stunde 40 Minuten ausgefüllt. Es war etwas Kopfschmerz und vorübergehend leichter Schwindel vorhanden. Dagegen nahm Herr S..... einmal ein Decigramm und des Tags darauf zwei Decigramme ohne jede deutliche Wirkung. Sein Puls hielt sich während der ganzen 3 stündigen Versuchszeit zwischen 58 und 60 Schlägen in der Minute. Seine Versuche wurden von 6 bis 9 Abends angestellt; der Schlaf war wie gewöhnlich.

„Mit dem salzsauren Carnin stellen die Herren F..... und v. H..... Versuche an.

„Herr F..... nahm Dosen von $^1/_2$, 1 und $1^1/_2$ Decigramm und beobachtete Schwankungen in der Pulsfrequenz, die aber einerseits nicht bedeutend genug, andererseits in Rücksicht auf die Zeit ihres Eintretens nicht constant genug waren, um zu bestimmten Schlüssen zu berechtigen. Herr v. H..... nahm zwei Decigramme salzsaures Carnin. Nach 10 Minuten begann die Pulsfrequenz zu sinken. Sie sank von 72 auf 64, welche Zahl $1^1/_2$ Stunden nach Beginn des Versuchs beobachtet wurde. Nun aber hielt sich die Pulszahl durch andere $1^1/_2$ Stunden zwischen 64 und 66, weshalb es in Rücksicht auf die übrigen Versuche zweifelhaft bleiben mufs, in wieweit die Verlangsamung der Carninwirkung zuzuschreiben ist.

„Mich ausgenommen waren Alle, die sich an den Versuchen betheiligten, junge Leute zwischen 20 und 25 Jahren. Ein paar von uns glaubten bemerkt zu haben, dafs der Puls in Folge der Carninwirkung kleiner und härter wurde.

„Um über die physiologische Wirkung des Carnins etwas Sicheres auszusagen, würde es nothwendig sein, die Versuche mit reichlichem Materiale in gröfserer Ausdehnung anzustellen."

Wien, im April 1871, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

Zur Constitution der Allylverbindungen;

von *Friedrich Geromont.*

Die interessante Frage über die relative Constitution der Allylverbindungen, welche in letzterer Zeit zu lebhaften Discussionen führte, gab Veranlassung zur Anstellung einer Reihe von Versuchen, unter denen mich besonders zuletzt die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf das Allylbromür beschäftigte.

Von der Ansicht ausgehend, dafs das Radical Allyl nicht, wie von verschiedenen Seiten angenommen wird, Methyl enthält, sondern dafs dem Allylbromür die durch folgende Formel :

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2Br \end{array}$$

ausgedrückte Constitution zukomme, liefs sich nach dem Vorgang von Reboul*) erwarten, dafs durch Addition von Bromwasserstoff zu Allylbromür zwei Verbindungen von folgender Constitution :

I. $\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHBr \\ | \\ CH_2Br \end{array}$ Propylenbromür (Methyläthylenbromür)

und

II. $\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2Br \end{array}$ Trimethylenbromür

*) Diese Annalen CLV, 29.

und zwar, je nach den Bedingungen, die eine oder die andere oder beide gleichzeitig, entstehen können. — Diese letztere Annahme habe ich in der That durch das Experiment bestätigt gefunden. Von dem Allylbromür ausgehend ist es mir gelungen, beide Bromüre darzustellen.

Mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt, erhielt ich eine Abhandlung von Kolbe *): „Ueber die Structurformeln und die Lehre von der Bindung der Atome, in welcher derselbe unter Anderem zur Erörterung seiner Ansichten das Beispiel eines gechlorten Propylchlorids wählt, und da Claus **) in einer mir dieser Tage zu Gesichte gekommenen Abhandlung die Absicht ausspricht, Versuche zur Erlangung dieses Chlorids anzustellen, so sehe ich mich jetzt veranlafst, die Resultate meiner Versuche, so unvollständig diese auch im Augenblicke noch sind, zu veröffentlichen.

Das Allylbromür verbindet sich aufserordentlich leicht mit Bromwasserstoff. Die Reaction ist, bei Anwendung einer sehr concentrirten Bromwasserstoffsäure, in zugeschmolzenen Röhren bei 100° in wenigen Minuten der Hauptsache nach vollendet. Aus dem auf bekannte Weise behandelten Product erhält man durch Destillation eine bei 140 bis 164° siedende Flüssigkeit, welche zwei Bromüre von gleicher procentischer Zusammensetzung enthält. Durch sehr häufiges Fractioniren läfst sich diese Flüssigkeit in einen niedriger siedenden Antheil, das bekannte Propylenbromür (Methyläthylenbromür), und in einen höher siedenden zerlegen. Dieser letztere, ungefähr $^2/_3$ der ganzen Menge bebetragende Theil enthält das Trimethylenbromür.

Das reine *Trimethylenbromür* siedet constant bei 160 bis 163° (unter 719 MM. Druck, nicht corrigirt); das spec. Gewicht dieses Bromürs wurde bei 0°, = 2,0177 gefunden.

*) Journal für practische Chemie, N. F. III, 130.

**) Ebendaselbst 271.

Die beiden gleichzeitig entstehenden Bromüre lassen sich durch ihr Verhalten gegen alkoholisches Kali sehr leicht neben einander erkennen. Das Propylenbromür giebt mit einem Ueberschufs von alkoholischem Kali Allylen, das Trimethylenbromür dagegen nur Allyläthyläther.

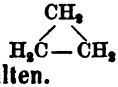
Durch essigsaures Silber bei Gegenwart von Eisessig wird das Trimethylenbromür leicht unter Bildung eines Essigsäureesters angegriffen. Der reine Essigsäure-Trimethylenester ist eine farblose, äufserst schwach aber angenehm riechende, in Wasser untersinkende Flüssigkeit, welche constant bei 203 bis 205° (unter 717 MM. Druck, nicht corrigirt) siedet.

Durch Verseifen dieses Esters mit Barythydrat erhält man den Trimethylenglycol als eine dicke, süfs schmeckende, nach vorläufiger Beobachtung zwischen 208 und 218° destillirende Flüssigkeit.

Die Zusammensetzung der beschriebenen Verbindungen wurde durch die Elementaranalysen ermittelt.

Die Versuche, welche bis jetzt mit dem Trimethylenbromür gemacht wurden, lassen wohl kaum bezweifeln, dafs demselben die durch Formel II ausgedrückte Constitution zukommt. Der aus dem Bromür erhaltene Glycol ist demnach der Alkohol der Aethylenmilchsäure resp. Malonsäure.

Durch eingehenderes Studium der Derivate und Oxydationsproducte dieses Glycols hoffe ich in kürzester Zeit diese Ansichten durch weitere Thatsachen zu stützen und behalte mir daher die Fortsetzung dieser Untersuchungen vor. Auch werde ich versuchen, Natrium auf das Trimethylenbromür einwirken zu lassen, weil ich an die Möglichkeit glaube, bei dieser Reaction einen Kohlenwasserstoff von folgender Constitution :



das Trimethylen, zu erhalten.

Erlenmeyer's Laboratorium in München, Ende Mai 1871

Beiträge zur Kenntnifs des Indiums;

von *K. J. Bayer.*

Bei der Reindarstellung einer gröfseren Menge von Indiumoxyd suchte ich vergeblich unter den bekannten Methoden nach einer sichern und rasch zum Ziele führenden, reines Indiumoxyd zu erhalten. Erst im weiteren Verlaufe der Arbeit ist es mir gelungen, eine solche aufzufinden. Dieselbe beruht darauf, dafs die löslichen Indiumverbindungen durch saures schwefligsaures Natron beim Kochen vollständig gefällt werden, was die Lösungen der das Indium begleitenden Metalle nur zum Theil thun, und gar nicht, wenn viel Ammonsalze zugegen sind.

Um auf diesem Wege reines Indiumoxyd zu erhalten, verfährt man folgendermafsen: Das Freiberger Zink, welches das geeignetste Material dazu ist, wird in roher Salzsäure gelöst, so, dafs ein kleiner Theil davon ungelöst zurückbleibt; mit diesem zurückbleibenden Zink digerirt man die Lösung in der Kälte 24 bis 36 Stunden, wobei sich alles vorhandene Indium auf dem Zink niederschlägt; man giefst sodann die klare Chlorzinklösung vorsichtig ab, trennt durch Abschlämmen die Metallmasse von dem noch unangegriffenen Zink, setzt einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzu, um das gebildete basische Chlorzink eben zu lösen, und wascht den nun zurückbleibenden Metallschlamm so lange mit heifsem Wasser durch Decantation aus, bis sich keine saure Reaction mehr zeigt. Dieses Metallgemisch wird nun mit Salpetersäure behandelt, dabei scheidet sich gewöhnlich etwas Zinnoxyd aus; ohne dieses abzufiltriren setzt man Schwefelsäure im Ueberschufs hinzu und dampft ein, bis alle Salpetersäure fortgetrieben ist; das Blei wird hierdurch als schwefelsaures Bleioxyd unlöslich abgeschieden, und die

übrigen Metalle, wie In, Zn, Cu, Cd und Fe gehen beim Behandeln mit Wasser als schwefelsaure Salze mit etwas Blei in Lösung. Man filtrirt, wäscht den Niederschlag gut aus, und versetzt das von Kupfer etwas grün gefärbte Filtrat mit Ammoniak in grofsem Ueberschufs; Cu, Zn und Cd werden gelöst, während alles In und Fe mit nur wenig Zn, Cd, Pb und Cu zurückbleibt. Diesen Niederschlag löst man nach gutem Auswaschen in der möglichst kleinsten Menge Salzsäure, versetzt mit saurem schwefligsaurem Natron im Ueberschusse und kocht so lange, bis fast aller Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist.

Alles Indium scheidet sich nun völlig frei von Cu, Zn, Cd und Fe als ein weifses, sehr fein krystallinisches Pulver aus. Man filtrirt dieses sofort ab, am besten mit der Bunsen'schen Wasserluftpumpe, und wäscht es mit heifsem ausgekochtem Wasser aus. War viel Eisen zugegen, so scheidet sich leicht noch ein Theil desselben durch die Einwirkung der Luft mit aus und mengt sich dem Niederschlage bei; durch Filtration in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder besser durch nochmalige Fällung mit saurem schwefligsaurem Natron, sind auch die letzten Antheile desselben vollständig vom Indium zu trennen.

In dem so erhaltenen Indiumpräparate können sich noch schwefligsaures Bleioxyd und Natron vorfinden; und zwar rührt ersteres daher, weil auch Bleilösungen durch schwefligsaures Natron gefällt werden, letzteres von der Eigenschaft der unlöslichen Indiumverbindungen, Kali und Natron mit niederzureifsen. Auf eine sehr einfache Weise gelingt es leicht diese Verunreinigungen fortzuschaffen; am besten dadurch, dafs man den erhaltenen weifsen Niederschlag in wässeriger schwefliger Säure löst, was sehr leicht unter Zurücklassung der geringen Menge des verhandenen schwefligsauren Bleioxyds vor sich geht, und nach dem Filtriren die

Flüssigkeit kocht. In dem Maſse als die schweflige Säure entweicht, schlägt sich das Indium völlig rein wieder nieder. Will man den Niederschlag auf einen Gehalt an Blei prüfen, so löst man ihn in verdünnter Schwefelsäure auf, dampft zur Trockne und löst die Masse in Alkohol. Bleibt dabei ein Rückstand, der sich nach längerer Digestion nicht mehr in Alkohol löst, so kann dieser $PbO.SO_3$ sein, wovon man sich jedoch im Spectralapparat überzeugen muſs.

Das auf die angegebene Weise erhaltene Präparat bildet ein weiſses, fein krystallinisches, leichtes Pulver; aus der Auflösung in wässeriger schwefliger Säure kann man es beim allmäligen Verdampfen derselben in gröſseren, unter der Lupe erkennbaren Krystallen erhalten.

Säuren, selbst verdünnte, lösen es leicht unter Abgabe von schwefliger Säure auf; es ist deshalb dieses Präparat besonders zur Darstellung anderer Indiumverbindungen geeignet.

Zur Analyse dieser Verbindung wurde folgender Weg eingeschlagen. In ein etwa 8 Centimeter langes Röhrchen von sehr dünnem Glase, welches bei einer Weite von circa 9 MM. nur 0,9 Grm. wog, schmolz ich die im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknete Substanz ein und erhitzte sie in einer zugeschmolzenen Verbrennungsröhre mit Salpetersäure von ungefähr 1,2 spec. Gewicht, nachdem ich das Röhrchen durch Schütteln zerbrochen hatte, Anfangs in kochendem Wasser, später bei 120° C. zwei Stunden lang. Beim Aufmachen der Röhre war kein Gasdruck bemerkbar.

Die erhaltene Flussigkeit enthielt eine kleine Menge eines ausgeschiedenen weiſsen Körpers; sie wurde mit Salzsäure zur Trockne verdampft, um alles zu lösen und die Salpetersäure zu verjagen, der Rückstand mit Wasser und Salzsäure aufgenommen und mit Ammoniak das Indium gefällt. Um alle Schwefelsäure aus dem Niederschlage zu entfernen, wurde diese Fällung nach gutem Auswaschen des erst erhaltenen

Niederschlages wiederholt, dieser sodann in Salpetersäure vorsichtig gelöst, das Filter gut ausgewaschen, Lösung und Filtrat in einem Platintiegel unter den üblichen Vorsichtsmafsregeln zur Trockne gebracht und geglüht. Das erhaltene Indiumoxyd betrug 61,48 pC.

In den vom Indiumoxyd beider Fällungen erhaltenen Flüssigkeiten wurde nach dem Eindampfen und Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum bestimmt. Auf schweflige Säure berechnet ergaben sich 21,56 pC.

Der Rest konnte nur noch Wasser sein, was auch der Versuch bestätigte. Nachdem ich mich überzeugt hatte, dafs das schwefligsaure Indiumoxyd erst bei 280° anfängt sich zu zersetzen, aber schon bei 260° alles Wasser ausgiebt, führte ich die Bestimmung desselben im Bunsen'schen Thermostat bei 260° aus; sie ergab 16,47 pC.

Da nun, wie Bunsen durch die Bestimmung der specifischen Wärme nachwies, dem Indium das Atomgewicht 56,7 und nicht 37,4 zukommt, mithin das Indiumoxyd die Formel In_2O_3 erhält, führen die gefundenen Resultate zu der Formel $2In_2O_3 . 3SO_2 + 8HO$.

	Berechnet	Gefunden
In_2O_3	62,06	61,48
SO_2	21,68	21,56
HO	16,26	16,47
	100,00	99,51.

Bei 100° C. verliert das schwefligsaure Indiumoxyd 3 Aeq. Wasser, bei weiterem Erhitzen aber keine weiteren bestimmten äquivalenten Mengen; ist die Temperatur bis zu 280° gestiegen, so fängt es an schweflige Säure auszugeben, und erhitzt man zum Rothglühen, so bleibt nur noch ein durch etwas reducirtes Indium graulichgelb gefärbtes Oxyd zurück.

Seiner vollkommenen Unlöslichkeit in Wasser wegen eignet sich das schwefligsaure Indiumoxyd auch sehr gut zur

quantitativen Bestimmung und Trennung des Indiums von den anderen Metallen. Man hat nur nöthig, wenn viel Eisen zugegen, die Fällung ein zweites Mal zu wiederholen, um es vollkommen frei davon zu erhalten. Den Niederschlag löst man nach dem Auswaschen in Salzsäure und fällt mit Ammoniak; im Falle Blei dabei ist, wägt man dieses mit, löst sodann in Salzsäure, dampft mit Schwefelsäure zur Trockne, nimmt mit Alkohol auf und bestimmt auf gewöhnliche Art das Bleioxyd als $PbOSO_3$. Zu erwähnen ist noch, dafs das $PbOSO_3$ immer, wenn auch nur geringe Mengen von Indium zurückhält.

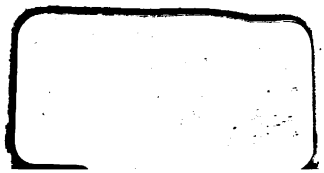
Was die Trennung des Indiums von dem aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle anbetrifft, so kann ich nur das von Meyer Gesagte bestätigen, dafs es sich nur von den aus sehr saurer Lösung fällbaren mit einiger Genauigkeit trennen läfst.

In der Hoffnung, eine dem schwefligsauren Salze analoge Verbindung des Indiumoxyds mit salpetriger Säure zu erhalten, versetzte ich die Lösung des Chlorürs mit salpetrigsaurem Kali. In der Kälte blieb alles klar; beim Kochen aber fiel allmälig ein weifser Niederschlag, während salpetrige Säure entwich. Auch diese Fällung erfolgte vollständig, so dafs im Filtrate kein Indium mehr nachzuweisen war.

In dem Niederschlage konnte weder salpetrige Säure noch Kali nachgewiesen werden; die Untersuchung ergab, dafs er nach der Formel $In_2O_3, 3HO$ zusammengesetzt ist.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Geheimerath Bunsen für die Theilnahme, mit der er meine Arbeit beehrte, hiermit noch meinen innigsten Dank auszusprechen.

Heidelberg, 1871.

Ausgegeben am 21. Juni 1871.

Druck von Wilhelm Keller in Gieſsen.